

RECHERCHE • TECHNOLOGIE • APPLICATIONS

Micro et nano
électronique et systèmes

Chimie en microélectronique

sous la direction de
Yannick Le Tiec

 *Hermès*

Lavoisier

Table des matières

Introduction	15
Yannick LE TIEC	
Chapitre 1. La chimie en <i>Front End Of the Line</i> (FEOL) : dépôts, empilements de grilles, épitaxies et contacts	19
François MARTIN, Jean-Michel HARTMANN, Véronique CARRON et Yannick LE TIEC	
1.1. Introduction	19
1.2. Empilements de grilles	21
1.2.1. Généralités	21
1.2.2. Procédés de nitruration de la silice	22
1.2.2.1. Nitruration thermique	22
1.2.2.2. Nitruration plasma	23
1.2.3. Introduction de l'empilement de grilles HighK/Métal	24
1.2.3.1. Choix des matériaux HighK dans un procédé conventionnel	24
1.2.3.2. Contraintes et scénario d'intégration HighK/métal	25
1.2.3.3. Chimie des procédés de dépôt HighK	27
1.2.3.4. Dépôt de la grille métallique et précurseurs associés	33
1.2.4. Conclusion	36
1.3. La chimie impliquée dans les matériaux cristallins	37
1.3.1. Généralités	37
1.3.2. Quelques notions d'épitaxie	38
1.3.3. Préparation de surface avant épitaxie	42

1.3.4. Croissance basse température de Si et SiGe. Comparaison de trois précurseurs (silane, disilane et dichlorosilane) . . .	48
1.3.5. Intégration et conclusion.	55
1.4. Les contacts au niveau de la grille et des zones « Source » et « Drain ».	56
1.4.1. Généralités	56
1.4.1.1. Historique des siliciures pour la microélectronique.	56
1.4.1.2. Le siliciure de nickel NiSi	58
1.4.2. Introduction du procédé NiSi conventionnel pour les nœuds sub-90 nm.	58
1.4.2.1. Le procédé de siliciuration auto-alignée : description générale	58
1.4.2.2. Le système Ni/Si et la formation du siliciure par réaction en phase solide	59
1.4.2.3. Les étapes du procédé « SALICIDE » : techniques et procédés.	63
1.4.2.4. La migration anormale du nickel sous la grille. La chimie au secours des dimensions ultimes	68
1.4.3. Impact des orientations technologiques récentes sur le procédé SALICIDE.	69
1.4.3.1. Introduction du germanium dans les dispositifs MOS	69
1.4.3.2. Co-intégration PMOS/NMOS planaire et 3D	73
1.4.4. Conclusion	74
1.5. Conclusion	75
1.6. Bibliographie.	76
Chapitre 2. La chimie dans les interconnexions	93
Vincent JOUSSEAUME, Paul-Henri HAUMESSER, Carole PERNEL, Jeffery BUTTERBAUGH, Sylvain MAITREJEAN et Didier LOUIS	
2.1. Introduction.	93
2.2. Interconnexions : généralités et historiques	95
2.2.1. Quelles performances pour une interconnexion ?	95
2.2.1.1. Introduction	95
2.2.1.2. Conserver le signal intact	96
2.2.1.3. Conserver la structure intacte.	99
2.2.2. Les grandes évolutions technologiques	102
2.2.2.1. Du polysilicium à l'aluminium.	102
2.2.2.2. De l'aluminium au cuivre	106
2.2.2.3. Du SiO ₂ aux films à basse constante diélectrique	110
2.2.3. Conclusion	111

23. Dépôts des diélectriques	111
2.3.1. Généralités sur les diélectriques	111
2.3.1.1. Introduction	111
2.3.1.2. Origines de la constante diélectrique	112
2.3.1.3. Les techniques de dépôts	115
2.3.2. Les diélectriques interlignes.	117
2.3.2.1. Le matériau historique : SiO ₂	117
2.3.2.2. Les premiers low-κ.	118
2.3.2.3. Introduction de la porosité	121
2.3.2.4. Les limitations rencontrées : où va-t-on ?	128
2.3.3. Les diélectriques barrières.	130
2.3.3.1. Bref historique	130
2.3.3.2. Les SiCH et SiCNH	130
2.3.3.3. Les barrières diélectriques « avancées »	132
2.3.4. Conclusion	134
24. Dépôt et propriétés des couches métalliques pour les structures d'interconnexions	134
2.4.1. La fabrication des structures d'interconnexions	135
2.4.1.1. Dépôt d'une barrière à la diffusion du cuivre	135
2.4.1.2. Dépôt d'une couche d'accroche en cuivre (<i>seed layer</i>)	136
2.4.1.3. Remplissage des motifs par le cuivre	136
2.4.1.4. Polissage mécano-chimique	136
2.4.1.5. Encapsulation des structures	137
2.4.1.6. Interconnexions à base de cuivre : un cahier des charges	137
2.4.2. Chimie des matériaux et propriétés fonctionnelles	138
2.4.2.1. Les barrières à base de tantale	138
2.4.2.2. Nouveaux matériaux barrières et promoteurs d'adhérence	139
2.4.2.3. L'utilisation de dopants dans le cuivre	140
2.4.3. Chimie des interfaces.	140
2.4.3.1. Propriétés d'adhésion	140
2.4.3.2. Les barrières autoformées.	141
2.4.4. Chimie des procédés de dépôt des métaux	142
2.4.4.1. Cinétique de réaction et contrôle multi-échelles.	142
2.4.4.2. L'exemple historique : le remplissage des motifs en creux par dépôt électrolytique de cuivre	143
2.4.4.3. Exemple de dépôt uniformément réparti : la barrière et la couche d'accroche en cuivre	148

2.4.4.4. Exemple de dépôt localisé. Les couches d'encapsulation des lignes de cuivre	153
2.4.5. Conclusion	156
2.5. Procédé de nettoyage des interconnexions cuivre	157
2.5.1. Introduction	157
2.5.2. Impact de la corrosion en microélectronique	158
2.5.2.1. La corrosion généralisée	158
2.5.2.2. La corrosion galvanique.	161
2.5.3. Les outils électrochimiques de diagnostic.	163
2.5.3.1. Le taux de gravure	163
2.5.3.2. Identification des mécanismes interfaciaux	167
2.5.4. Equipements pour le nettoyage du cuivre dans les interconnexions.	168
2.6. Conclusion	173
2.7. Bibliographie	176
Chapitre 3. Chimie de la préparation des surfaces par voie humide : nettoyage, attaque chimique et séchage	195
Yannick LE TIEC et Martin KNOTTER	
3.1. Introduction.	195
3.2. Nettoyage	196
3.2.1. Mélange ammoniacal-peroxyde d'hydrogène (APM)	196
3.2.1.1. Historique succinct et application	196
3.2.1.2. Mécanisme chimique	197
3.2.1.3. Problèmes	199
3.2.1.4. Alternatives	201
3.2.2. Mélange acide chlorhydrique-peroxyde d'hydrogène (HPM)	202
3.2.2.1. Historique succinct et application	202
3.2.2.2. Mécanisme chimique	203
3.2.2.3. Problèmes	204
3.2.2.4. Alternatives	206
3.2.3. Mélange acide sulfurique-peroxyde d'hydrogène (SPM).	206
3.2.3.1. Historique succinct et application	206
3.2.3.2. Mécanisme chimique	207
3.2.3.3. Problèmes	208
3.3. Attaque chimique par voie humide	210
3.3.1. Acide fluorhydrique (HF)	210
3.3.1.1. Historique succinct et application	210
3.3.1.2. Mécanisme chimique	211
3.3.1.3. Problèmes	215

3	3.3.2. Oxyde gravant tamponné ou BOE (HF/NH ₄ F)	217
6	3.3.2.1. Historique succinct et application	217
7	3.3.2.2. BOE co-injecté (mélangé)	218
7	3.3.2.3. Problèmes	221
8	3.4. Rinçage et séchage	222
8	3.4.1. Eau ultrapure (UPW)	222
11	3.4.1.1. Historique succinct et application	222
13	3.4.1.2. Problèmes	223
13	3.4.2. Séchage	229
17	3.5. Conclusion	232
	3.6. Bibliographie	233

Chapitre 4. Utilisation et gestion des fluides chimiques

16	en microélectronique	239
----	--------------------------------	-----

Christiane GOTTSCHALK, Kevin MCLAUGHLIN, Julie CREN,
Catherine PEYNE et Patrick VALENTI

15	4.1. Eau ultrapure (EUP)	239
	4.1.1. Paramètres de l'EUP	240
15	4.1.2. Opérations unitaires d'une unité de production d'EUP	244
16	4.1.2.1. Prétraitement	245
16	4.1.2.2. Traitement primaire	246
16	4.1.2.3. Finition et distribution	247
17	4.1.3. Aspects fondamentaux	248
19	4.1.3.1. Osmose inverse	248
11	4.1.3.2. Echange d'ions et déminéralisation	252
12	4.1.3.3. Aspects fondamentaux de l'électrodéionisation	256
12	4.1.4. Perspectives	257
13	4.2. L'utilisation des gaz dans la microélectronique	258
14	4.2.1. Les principaux gaz utilisés dans la fabrication des semi-conducteurs	258
16	4.2.1.1. Fabrication du substrat	258
16	4.2.1.2. Préparation du <i>wafer</i>	259
16	4.2.1.3. <i>Doping</i>	260
17	4.2.1.4. Dépôt	260
18	4.2.1.5. Gravure sèche	262
10	4.2.1.6. Nettoyage	262
10	4.2.2. Qualité de gaz requise pour la fabrication des semi-conducteurs	263
11	4.2.3. La mise en œuvre des gaz utilisés dans la fabrication des semi-conducteurs	263
15		

4.2.3.1. Les sources des gaz principaux	263
4.2.3.2. Le stockage et la distribution	270
4.2.4. Conclusion	273
4.3. Gaz dissous	274
4.3.1. Eau ozonée (DI-O ₃)	274
4.3.1.1. Application	275
4.3.1.2. Chimie	276
4.3.1.3. Génération et régulation du DI-O ₃	279
4.3.1.4. Quelques considérations pratiques	281
4.3.2. Eau carbonatée (DI-CO ₂)	281
4.3.2.1. Applications	282
4.3.2.2. Chimie	283
4.3.2.3. Génération et régulation	285
4.3.2.4. Aspects pratiques	285
4.3.3. Oxygène dissous (DO)	285
4.3.3.1. Application	286
4.3.3.2. Chimie	286
4.3.3.3. Génération et régulation	287
4.3.3.4. Aspects pratiques	288
4.4. Produits chimiques de haute pureté	290
4.4.1. Techniques de purification des produits chimiques de haute pureté	290
4.4.1.1. Filtration	292
4.4.1.2. Echange d'ions	292
4.4.1.3. Distillation	292
4.4.1.4. Autres techniques de purification	292
4.4.2. Systèmes de manutention de produits chimiques de haute pureté	292
4.5. Gestion des déchets	292
4.5.1. Directives concernant les émissions	292
4.5.2. Traitement des déchets liquides : principales technologies	292
4.5.2.1. Neutralisation	292
4.5.2.2. Traitement physico-chimique	301
4.5.2.3. Biotraitement	301
4.5.2.4. Evapo-concentration	301
4.5.2.5. Filtration	301
4.5.3. Systèmes d'abattement des émissions gazeuses	301
4.5.4. Recyclage et réutilisation	301
4.6. Notations	301
4.7. Bibliographie	301

263	Chapitre 5. Fonctionnalisation des surfaces pour micros et nanosystèmes :	
270	application pour capteurs chimiques et biologiques	315
273	Antoine HOANG, Gilles MARCHAND, Guillaume NONGLATON,	
274	Isabelle TEXIER-NOGUES et Françoise VINET	
274	5.1. Introduction.	315
274	5.2. Matériaux	316
275	5.2.1. Oxydes métalliques et semi-conducteurs	317
276	5.2.2. Nanotubes de carbone et nanofils de silicium	319
279	5.2.3. Métaux	321
281	5.2.4. Polymères	321
281	5.2.5. Papiers et tissus	322
282	5.3. Procédé de fonctionnalisation	323
283	5.3.1. Activation et traitement de nettoyage	323
285	5.3.1.1. Traitements de nettoyage humides.	324
285	5.3.1.2. Traitements au plasma.	325
286	5.3.2. Procédés de silanisation	326
286	5.3.2.1. Procédés humides	327
287	5.3.2.2. Dépôts en phase vapeur	328
288	5.3.2.3. Dépôts de silanes purs	329
290	5.3.3. Techniques de déposition de sol-gel et de polymères	330
291	5.3.3.1. Procédés sol-gel	330
292	5.3.3.2. Trempage	330
292	5.3.3.3. Revêtement par centrifugation	331
293	5.3.3.4. Revêtement par pulvérisation.	331
293	5.3.4. Procédés de localisation	332
295	5.3.4.1. Dépôt de gouttes	332
298	5.3.4.2. Photolithographie.	333
298	5.3.4.3. Lithographie par faisceau électronique	335
298	5.3.4.4. Nanolithographie « Dip-pen »	335
298	5.3.4.5. Impression par microcontact	336
299	5.3.4.6. Fonctionnalisation électrochimique	338
301	5.4. Immobilisation de molécules et macromolécules.	338
302	5.4.1. Adsorption et greffage covalent	339
303	5.4.2. Fonctions chimiques pour le greffage covalent	340
303	5.4.2.1. Amines	341
305	5.4.2.2. Thiols.	341
307	5.4.2.3. Hydroxyles	342
307	5.4.2.4. « Chimie clic »	343
307	5.4.3. Applications et exemples	344
	5.4.3.1. Greffage de peptides et de protéines	344
	5.4.3.2. Greffage d'acide nucléique et d'ADN	345

5.4.3.3. Greffage de saccharides	345
5.4.4. La boîte à outils chimique	346
5.5. Applications	346
5.5.1. Capture d'analytes	347
5.5.1.1. Exemple d'application <i>in vitro</i>	347
5.5.1.2. Exemple d'application <i>in vivo</i>	349
5.5.2. Détection d'analytes	350
5.5.2.1. Exemple d'application <i>in vitro</i>	351
5.5.2.2. Exemple d'application <i>in vivo</i>	353
5.6. Conclusion	355
5.7. Bibliographie	355
Liste des abréviations	367
Index	375

La microélectronique est un monde complexe dans lequel plusieurs sciences comme la physique, l'électronique, l'optique ou la mécanique, contribuent à créer des nano-objets fonctionnels. La chimie est particulièrement impliquée dans de nombreux domaines tels que la synthèse des matériaux, la pureté des fluides, des gaz, des sels, le suivi des réactions chimiques et de leurs équilibres ainsi que la préparation de surfaces optimisées et la gravure sélective de couches spécifiques. Au cours des dernières décennies, la taille des transistors s'est considérablement réduite et la fonctionnalité des circuits électroniques s'est accrue. Cette évolution a conduit à une interpénétration de la chimie et de la microélectronique exposée dans cet ouvrage.

Chimie en microélectronique présente les chimies et les séquences utilisées lors des procédés de production de la microélectronique, des nettoyages jusqu'aux gravures des plaquettes de silicium, du rôle et de l'impact de leur niveau de pureté jusqu'aux procédés d'interconnexion des millions de transistors composant un circuit électronique. Afin d'illustrer la convergence avec le domaine de la santé, l'ouvrage expose les nouvelles fonctionnalisations spécifiques, tels que les capteurs biologiques ou les capteurs sur la personne.

Le coordonnateur

Expert technique au CEA, LETI, Yannick Le Tiec travaille dans l'industrie des semi-conducteurs depuis près de vingt ans. Il collabore dans l'alliance IBM-ST-CEA, LETI à Albany (Etats-Unis) à la réalisation de transistors FDSOI avancés (nœud 14nm).

hermes
Science
— publications —

www.editions.lavoisier.fr

