

Thèse présentée pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Louis Pasteur
Strasbourg I

Discipline : Physique et Chimie-Physique
par Michael May

Etude des Résines à Amplification Chimique 193 nm de Tonalité Positive ou Négative pour une Application Microélectronique sub65 nm

Soutenue à huis-clos le 21/01/2008

Membres du jury

Directeur de Thèse : Pr. Georges Hadziioannou, ECPM
Rapporteur Interne : Pr. Guy Schlatter, ECPM
Rapporteur Externe : Dr. Ilias Iliopoulos, ESPCI
Rapporteur Externe : Dr. Olivier SOPPERA, DPG
Examineur : Dr. Bénédicte Mortini, STMicroelectronics
Examineur : Dr. Cyril Brochon, ECPM
Examineur : Dr. Jean-Yves Robic, CEA

Remerciements

Avant de commencer ce manuscrit de thèse, je voudrais remercier l'ensemble des personnes qui m'ont apporté leur soutien durant ces trois dernières années, soit par leur aide précieuse en salle blanche, soit par leur conseils avisés.

Mes premiers remerciements vont à l'ensemble des personnes présentes dans le jury pour avoir accepté de juger ce travail:

- Messieurs Guy Schlatter, Olivier Soppera et Ilias Iliopoulos, en qualité de rapporteurs pour leurs remarques pertinentes et leurs commentaires sur le manuscrit ;
- Monsieur Jean-Philippe Gouy, pour m'avoir intégré au sein de son groupe au CEA Léti ;
- Mademoiselle Bénédicte Mortini, pour m'avoir proposé cette thèse, ainsi que pour son aide avec les fabricants et les résines ;
- Monsieur Cyril Brochon, pour ses conseils lors des synthèses des polymères ;
- et finalement, monsieur Georges Hadziioannou, mon directeur de thèse, pour son accueil au sein de son laboratoire.

Je souhaiterais également remercier tout le personnel de la plateforme silicium et de la zone litho pour leur aide avec les machines et pour leur bonne humeur, ainsi que le laboratoire de lithographie pour la bonne ambiance générale, surtout dans le bureau 252.

Mes remerciements s'adressent aussi tout particulièrement aux relecteurs, et surtout à Marine qui a du dégrossir le travail pour le rendre compréhensible.

Merci aussi à mamie Claire, qui connaît tout et tout le monde, pour son aide extrêmement précieuse avec ses contacts et ses connaissances sur les machines.

Finalement, je voudrais remercier Romain, pour m'avoir montré tous ces petits programmes utiles tout au long de ma thèse, et Arnaud pour les discussions sur la lactone.

ABREVIATIONS ET NOTATIONS

AA	Acide acrylique
AFM	“Atomic Force Microscope”, microscope à force atomique
AIBN	Azobisisobutyronitrile, 2,2-azobis(2-méthylpropionitrile)
AOTCU	2-acryloylméthyl-3-oxa-4-oxotricyclo[5.3.1 ^{6,10}] undécane (cf. figure V.18)
APEX	Copolymère PHS / PBocST
AR 19	BARC RHEM
AR 40	BARC RHEM
AR 46	BARC RHEM
ARC	“Anti Reflective Coating”, couche anti-réfléctive
BARC	“Bottom Anti Reflective Coating”, couche anti-réfléctive en dessous de la résine
BMEU	1,3-bis(méthoxyméthyl)-4,5-bis(méthoxy)éthylène urée (cf. figure II.37)
BMU	1,3-bis(méthoxyméthyl) urée (cf. figure II.37)
BPI-TFMBS	Bis-(<i>t</i> -butylphényl)-iodonium 2-trifluorométhylbenzènesulfonate (cf. figure IV.10)
BPO	Péroxyde de benzoyle
CAR	“Chemically Amplified Resists”, résines à amplification chimique
CD	“Critical dimension”
CES	Chromatographie à exclusion stérique
CMOS	“Complementary Metal Oxide Semiconductor”
CO	Oléfines cycliques
COMA	Copolymère alterné oléfine cyclique / anhydre maléique
COP	Résine des laboratoires Bells (cf. figure II.12)
DMF	<i>N,N</i> -Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DNQ	“Diazonaphtoquinone”, inhibiteur de dissolution photo-actif
DOF	“Depth Of Focus”, profondeur de champ
DPI-HFP	Diphényliodonium hexafluorophosphate (cf. figure IV.2)
DPI-Tr	Diphényliodonium triflate (cf. figure IV.2)
DRAM	“Dynamic Random Access Memory”
DUV	“Deep UV”, UV profonds
E ₀	“Dose to clear”, dose nécessaire pour retirer toute la résine
E _a	Energie d'activation
E _s	“Dose to size”, dose optimale d'exposition
EBR	“Edge Bead Remover”, solvant organique de retrait de résine en bord de plaque
ECPMA	Méthacrylate de 1-éthyl-1-cyclopentyle (cf. figure IV.16)
EDI	Eau désionisée
EL	“Exposure Latitude”, marge en dose par rapport à E _s respectant CD = CD ₀ ± 10 %
ESCAP	Copolymère PHS / PtBuA (cf. figure II.11)
ETL	Equilibre Thermodynamique Local
EUV	Extrême UV
FTIR	Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier
GBLMA	“γ-butyrolactone methacrylate”, Méthacrylate de γ-butyrolactone (cf. figure IV.15)
HAMA	“Hydroxyadamantyl methacrylate”, 3-hydroxy-1-méthacryloyloxy adamantyle (cf. figure IV.15)
HEMA	Hydroxyéthyl méthacrylate (cf. tableau II.3)
HENBC	“Hydroxyethyle norbornene carboxylate”, 2-hydroxyéthyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-ène carboxylate (cf. figure III.3)
HMDS	HexaMéthylDiSilazane, promoteur d'adhérence
HMMM	Hexaméthoxyméthyl mélamine (cf. figure II.37)
IBMA	Méthacrylate d'isobornyle
IERF	“Index for Etch Resistance of Fluoropolymers”, paramètre reliant la vitesse de gravure à la composition chimique
ISP	“Incremental Structure Parameter”, paramètre reliant la vitesse de gravure à la composition chimique
ITRS	“International Technology Roadmap for Semiconductors”, plan de route du développement des semi-conducteurs

KTRF	“Kodak Thin Film Resist”, première résine Kodak (cf. figure II.3)
LER	“Line Edge Roughness”, rugosité de ligne
LWR	“Line Width Roughness”, variation de la largeur d’une ligne
MAA	Acide méthacrylique (cf. tableau II.3)
MAHNCL	5-méthacryloyloxy-6-hydroxynorbornane-2-carboxylique 6-lactone (cf. figure V.18)
MAMA	Méthacrylate de 2-méthyl-2-adamantyle
MD	Masque Dur, couche additionnelle pour le transfert de motifs par gravure
MDiMA	3-méthyl-3-diamantyl méthacrylate (cf. figure V.17)
MIPS	“Million Instructions per Second”
MMA	Méthacrylate de méthyle
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MOSFET	“Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor”
MT-DSC	Microcalorimétrie différentielle modulée
MTFMA	α -trifluorométhyl acrylate (cf. figure II.33)
MvLMA	Méthacrylate de mévalolactone (cf. figure II.24)
\overline{M}_w	Masse molaire moyenne en masse
NA	“Numerical Aperture”, Ouverture numérique
NBBOCHF	Norbornène hexafluoro- <i>t</i> -butyloxy-carbonyl (cf. figure II.33)
NBGBLE	Bicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2- γ -butyrolactone ester (cf. figure IV.17)
NBHFA	Norbornène hexafluoroalcool ou 3-bicyclo[2.2.1]hept-5-ène-(1,1,1)-trifluoro-2-trifluorométhylpropan-2-ol (cf. figure III.3)
NBHFAc	Norbornène hexafluoroacétate (cf. figure II.33)
NBMCPE	Bicyclo [2.2.1]hept-5-ène-2-(1-méthyl cyclopentyl) ester (cf. figure IV.18)
NBtBE	Bicyclo [2.2.1]hept-5-ène-2- <i>t</i> -butyl ester (cf. figure IV.17)
NNTGE	Naphtol Novolac tétraglycidyl éther (cf. figure II.34)
NGL	“Next Generation Lithography”, lithographie de nouvelle génération
OAI	“Off Axis Illumination”, illumination hors axe
OPC	“Optical Proximity Correction”, correction de proximité optique
PAB	“Post Apply Bake”, recuit après couchage, idem SB
PAG	“Photoacid generator”, photo-générateur d'acide
PBocST	Poly(<i>p-t</i> -butoxycarbonyl oxystyrène) (cf. figure II.9)
PD	Indice de polydispersité
PE	Poly(éthylène)
PEB	“Post Exposure Bake”, recuit après exposition
PHS	Poly(hydroxystyrène)
PGDGE	Poly(propylène glycol)diglycidyl éther (cf. figure II.34)
PGMEA	Propylène glycol monométhyl éther acétate
PNBHFA	Poly(norbornane hexafluoroalcool) (figure II.45)
PNBHFA	Poly(norbornane hexafluoropropoxyalcool) (figure II.45)
Polymère A	Terpolymère MAMA / GBLMA / HAMA (cf. figure IV.15)
Polymère B	Terpolymère ECPMA / GBLMA / HAMA (cf. figure IV.16)
Polymère C	Terpolymère NBHFA / NBGBLE / NBtBE (cf. figure IV.17)
Polymère D	Terpolymère NBHFA / NBGBLE / NBMCPE (cf. figure IV.18)
POR	“Process Of Reference”, procédé de référence
PP	Poly(propylène)
PSM	“Phase Shift Mask”, masque à décalage de phase
PS	Poly(styrène)
PTFE	Poly(tétrafluoroéthylène)
RET	“Reticle Enhancement Techniques”, techniques d’amélioration d’image par correction du masque
RMS	“Root Mean Square roughness”, moyenne quadratique de la rugosité
RN _X	Résine négative n° X
RP _X	Résine positive n° X
RPM	“Rounds per Minute”, tours par minute
RPreF	Terpolymère PHS / PS / tBuA (cf. figure III.1)
3 σ	3 Ecart types
σ	Facteur de cohérence

SB	“Soft Bake”, recuit après couchage, idem PAB
SCCM	“Standard Cubic Centimeters per Minute”
SU-8	Oligomère époxy (cf. figure II.13)
TARC	“Top Anti Reflective Coating”, couche anti-réfléctive en dessus de la résine
TBGU	1,3,4,6-tétrakis(méthoxybutyl)glycoluryle (cf. figure II.37)
TBTFMA	<i>t</i> -butyl d' α -trifluorométhyl acrylate (cf. figure II.33)
tBuA	Acrylate de tertiobutyle
tBuMA	Méthacrylate de tertiobutyle
Test 1 à 8	Formulations basées sur la résine RP ₃ (cf. tableau IV.3)
TFMAA	α -trifluorométhyl acide acrylique (cf. figure II.33)
Tg	Température de transition vitreuse
TGA	Analyse thermogravimétrique
THF	Tétrahydrofurane
THP	Poly(tétrahydropyranyl éther) (cf. figure II.7)
TMAH	Hydroxyde de tétraméthylammonium
TMGU	1,3,4,6-tétrakis(méthoxyméthyl)glycoluryle (cf. figure II.37)
TMMGU	1,3,5,7-tétrakis(méthoxyméthyl)-4,8-diméthyl glycoluryle (cf. figure II.45)
TPS-PFBS	Triphénylsulfonium perfluoro-1-butanesulfonate (cf. figure IV.2)
TPS-Tr	Triphénylsulfonium triflate (cf. figure IV.2)
UV-NIL	“UV-Nano Imprint Lithography”, nano-impression assistée par exposition UV
VEMA	Copolymères éther de vinyle / anhydride maléique
Version 1	Terpolymère MMA / tBuMA / MAA (cf. figure II.23)
Version 2	Tétrapolymère MMA / tBuMA / MAA / IBMA (cf. figure II.26)
XP 8843	Poly(vinylphénol) (cf. figure II.17)

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
Chapitre I : Généralités	5
I.1. Introduction aux procédés lithographique et de transfert par gravure	7
I.1.1. Les étapes du procédé litho gravure	8
I.1.1.1. Le dépôt par centrifugation	9
I.1.1.2. Recuit thermique après couchage – PAB ou SB	11
I.1.1.3. L'exposition	11
I.1.1.4. Le recuit thermique après exposition – PEB	14
I.1.1.5. Le développement	14
I.1.1.6. Etape de gravure	16
I.1.1.6.a. La gravure chimique	17
I.1.1.6.b. La gravure physique	18
I.1.1.6.c. Emission de radiations dans le plasma	20
I.1.1.6.d. Dégâts générés dans les substrats lors de la gravure	21
I.1.1.7. Etape d'implantation ionique	22
I.2. Paramètres optiques de la lithographie	22
I.2.1. Résolution, ouverture numérique, profondeur de champ	22
I.2.2. Longueur d'onde, énergie du photon	24
I.2.3. Image aérienne (importance des ordres captés par la lentille) – masques	26
I.2.4. Amélioration de l'image aérienne	27
I.2.4.1. RET / OPC / PSM	27
I.2.4.2. Le facteur de cohérence	30
I.2.5. Interaction lumière / résine	31
I.2.5.1. Dissolution de la résine	31
I.2.5.2. Autres paramètres influençant la forme des motifs	33
I.2.5.2.a. Le focus	33
I.2.5.2.b. La dose d'exposition	34
I.2.5.2.c. Fenêtre de procédé	35
I.2.6. Lithographie par Immersion	35
I.2.7. Interférométrie	36
I.2.8. Autres types de lithographie – Next Generation Lithography (NGL)	37
I.2.8.1. La lithographie en immersion en utilisant des liquides à forts indices	37
I.2.8.2. La lithographie Extrême UV (EUV)	37
I.2.8.3. Le nanoimprint	38
Conclusion	38
Bibliographie Chapitre I	39

Chapitre II : Les résines pour la photolithographie	41
II.1. Tonalité des résines	43
II.2. Résistance à la gravure	44
II.3. Historique des résines pour la photolithographie	46
II.3.1. Les résines non amplifiées	46
II.3.2. Les résines à amplification chimique	48
II.4. Composition des résines	48
II.4.1. Les composés photo-actifs – les PAG	48
II.4.2. Les polymères utilisés en lithographie optique	51
II.4.2.1. Chimie des résines positives 248 nm	51
II.4.2.2. Chimie des résines négatives 248 nm	53
II.4.2.3. Chimie des résines positives 193 nm	57
II.4.2.3.a. La plateforme méthacrylique	57
II.4.2.3.b. La plateforme alicyclique	62
II.4.2.4. Les résines prévues pour le 157 nm	63
II.4.2.5. Chimie des résines négatives 193 nm	64
II.4.2.6. Les résines négatives 157 nm	70
II.4.3. Les quencheurs	71
Conclusion	73
Bibliographie Chapitre II	74
Chapitre III : Comportement à la gravure des résines à amplification chimique	77
III.1. Les résines de référence	79
III.1.1. Choix des résines étudiées	80
III.1.2. Critères d'étude des résines	83
III.2. Performance de la résine de référence	86
III.2.1. Résistance à la gravure	86
III.2.2. Analyse thermique	90
III.2.3. Déformations induites par la gravure	93
III.3. Performances des résines positives et négatives 193 nm	96
III.3.1. Résistance à la gravure	97
III.3.2. Modifications chimiques dans les résines 193 nm lors de la gravure plasma	101
III.3.3. Analyses des résines 193 nm – FTIR, DSC et TGA	103
III.3.3.1. Résine RP ₁	103
III.3.3.2. Résine RP ₂	105
III.3.3.3. Résine RP ₃	107
III.3.3.4. Résine RN ₁	109
III.3.3.5. Résine RN ₇	111
III.3.4. Rugosité de surface induite par la gravure	113
Conclusion	114
Bibliographie Chapitre III	116

Chapitre IV : Etude de l'origine des modifications observées lors de la gravure 119

IV.1. Mesure de la température de surface lors de la gravure	121
IV.2. Etude des PAG	122
IV.2.1. Analyse thermique de PAG.....	122
IV.2.1.1. Analyse de PAG modèles.....	122
IV.2.1.2. Analyse du PAG de la résine RPref.....	126
IV.2.2. Vérification de l'impact de la température sur la déprotection de la résine.....	127
IV.3. Emission optique du plasma de gravure	128
IV.4. Etude de formulations partielles et de résines modèles	131
IV.4.1. Etude de formulations avec et sans PAG.....	134
IV.4.1.1. Cas de la résine de référence 248 nm.....	134
IV.4.1.2. Cas des résines modèles 193 nm.....	139
IV.4.1.2.a. Polyacrylates modèles.....	142
IV.4.1.2.b. Polyoléfines cycliques modèles.....	146
IV.4.2. Etude de l'influence des groupements protecteurs sur les propriétés des résines.....	148
IV.4.2.1. Etude de la relation structure / vitesse de gravure.....	148
IV.4.2.1.a. Paramètre d'Ohnishi.....	149
IV.4.2.1.b. Rapport carbone / oxygène.....	150
IV.4.2.1.c. Paramètre de cycle.....	150
IV.4.2.1.d. Encombrement et énergie d'activation du groupement protecteur.....	150
IV.4.2.2. Etude de la relation structure / rugosité de surface après gravure.....	150
IV.4.3. Etude de formulations partielles d'une résine commerciale.....	151
Conclusion	157
Bibliographie Chapitre IV	159

Chapitre V : Etudes cinétiques et lithographie des résines négatives 161

V.1. Etude cinétique de la gravure du terpolymère modèle	163
V.1.1. Etude des homopolymères constitutifs du terpolymère modèle.....	164
V.1.1.1. Synthèse et mise en oeuvre des homopolymères modèles.....	164
V.1.1.1.a. Le poly(MAMA).....	164
V.1.1.1.b. Le poly(GBLMA).....	165
V.1.1.1.c. Le poly(HAMA).....	165
V.1.1.2. Etude des dégradations par gravure plasma des homopolymères.....	166
V.1.1.3. Analyse des produits de dégradation envisagés des résines.....	168
V.1.2. Dynamique du comportement du polymère A lors de la gravure plasma.....	171
V.1.2.1. Vitesse de gravure dynamique du polymère A.....	171
V.1.2.2. Evolution du spectre FTIR lors de la gravure du polymère A.....	172
V.1.2.3. Rugosité de surface dynamique du polymère A.....	176
V.2. Etude cinétique de la gravure d'une résine négative	178
V.2.1. Evolution du spectre FTIR lors de la gravure de la résine RN ₁₀	178
V.2.2. Vitesse de gravure dynamique de la résine RN ₁₀	180
V.2.3. Rugosité de surface dynamique de la résine RN ₁₀	181

V.3. Capacités lithographiques des résines négatives	182
V.3.1. Lithographies avec un outil de production classique.....	183
V.3.1.1. Lithographies avec un masque binaire.....	183
V.3.1.1.a. Lithographies avec une illumination conventionnelle.....	183
V.3.1.1.b. Lithographies avec une illumination annulaire.....	184
V.3.1.2. Lithographies avec un masque PSM.....	185
V.3.2. Evaluation des résolutions ultimes avec un interféromètre.....	186
V.3.2.1. Lithographie à sec.....	187
V.3.2.2. Lithographie par immersion.....	189
Conclusion	192
Bibliographie Chapitre V	193
Conclusion Générale	195
Annexe : Liste des publications et des communications orales	201

Introduction Générale

Introduction Générale

La photolithographie est la technique de réplique la plus rapide et la plus utilisée pour la fabrication de composants en microélectronique. C'est grâce à la lithographie que le premier microprocesseur Intel 4004 fut fabriqué en 1971 par Marcian Hoff et Fernando Faggins. Possédant 2300 transistors MOS ("Metal Oxide Semiconductor") sur une surface de 10 mm² fabriqués en utilisant une technologie 10 µm, ce microprocesseur a démarré une révolution technologique.

Depuis, la complexité des microprocesseurs a continuellement augmenté en suivant une loi empirique énoncée en 1965 par Gordon E. Moore, co-fondateur d'Intel, statuant que le nombre de transistors par circuit intégré doublerait tous les 18 à 24 mois. Ce rythme a été maintenu malgré les difficultés qu'implique la fabrication de ces composants et les fins annoncées de la photolithographie. Aujourd'hui connue comme la loi de Moore, cette croissance exponentielle est le moteur de la recherche et du développement dans le domaine de la microélectronique et se traduit par un plan de progression défini par l'ITRS ("International Technology Roadmap for Semiconductors"). Il précise pour chaque nœud technologique – qui correspond à la dimension de la première ligne de métal dans une DRAM ("Dynamic Random Access Memory") – les requis adressés à la lithographie et les années prévisionnelles de mise en application du nœud technologique au niveau de la production. Le microprocesseur Intel Core 2 Duo actuel est fabriqué, comme prévu par l'ITRS pour l'année 2007, en utilisant une technologie 65 nm. Il comptabilise 152 millions de transistors CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) sur une surface de 90 mm² et peut réaliser 35000 MIPS ("Million Instructions per Second") contre 0,06 MIPS pour l'Intel 4004.

Le nœud 45 nm, initialement prévu en production pour 2010, permettra de franchir la barrière de 1000 milliards d'instructions par seconde [1, 2] mais au prix de nombreux d'efforts notamment sur le procédé lithographique, et en particulier sur le point le plus critique : les résines pour la photolithographie. Comme leur nom anglais "photoresist" l'indique, les résines pour la photolithographie ont une double fonctionnalité : la sensibilité aux photons nécessaire pour former des motifs dans la résine lors de l'étape lithographique et la résistance à la gravure pour transférer les motifs obtenus par lithographie dans un substrat. Le marché mondial des résines pour la photolithographie était de 690 M\$ en 2002 dont 206 M\$ pour le marché Américain. Des analyses de 2003 annonçaient un marché américain de 1400 M\$ pour 2007 mais la croissance a ralenti et pour 2006, les ventes se chiffrent à 810 M\$ sur le territoire des Etats Unis [3]. Les résines ne représentent pas seulement un marché immense, mais ce sont des produits de haute technologie à forte valeur ajoutée qui bénéficient d'un développement constant et très conséquent pour un produit coûtant plus de 1500 \$ le litre.

Dans ces travaux, nous nous intéresserons à une étude des matériaux utilisés pour la photolithographie en prévision des problèmes que la production de semi-conducteurs risque de rencontrer lors de la fabrication de circuits intégrés pour les nœuds technologiques 65 et 45 nm à venir et tout particulièrement au niveau de la lithographie et de la gravure.

Après avoir posé les bases sur les procédés de lithographie et de gravure dans le chapitre I et avoir passé en revue l'état de l'art des résines dans le chapitre II, nous commencerons par étudier le comportement à la gravure des résines 193 nm et 248 nm dans le chapitre III. Ces analyses soulevant des questions sur l'un des composés présent dans la formulation des résines, le PAG, nous pousserons l'analyse de ce composé photo actif pris séparément, ainsi que celle de formulations de résines qui en sont dépourvues dans le chapitre IV. Le chapitre V présentera dans une première partie l'étude de la gravure cinétique d'un polymère modèle de composition chimique connue ainsi que d'une résine négative. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous procéderons à l'évaluation des capacités lithographiques et la résolution ultime des résines négatives.

[1] Programme de recherche Intel, www.Intel.com, consulté le 28 avril 2007

[2] International Technology Roadmap For Semiconductors, "Lithography", mise à jour 2006

[3] Rapports 2002, 2003, 2006 et 2007 sur les ventes mondiales de résines pour la lithographie, www.Gartner.com, consulté le 5 mai 2007

Chapitre I : Généralités

Chapitre I : Généralités

I.1. Introduction aux procédés lithographique et de transfert par gravure

Pour le marché du semi-conducteur, la recherche et le développement sont concentrés sur la mise en production des nœuds technologiques à venir, comme dictés par la loi de Moore [1], et cela à un rythme d'un nouveau nœud tous les trois ans en moyenne [2].

La photolithographie est un processus de transfert des motifs sur un substrat par une méthode de projection optique. Ethymologiquement, la lithographie est une technique d'impression qui permet la création et la reproduction d'un motif tracé sur une pierre. En microélectronique, elle permet de structurer les matériaux afin de créer les transistors, les pistes et les contacts d'un circuit intégré. Un exemple vu en coupe d'un circuit intégré est donné sur la figure I.1.

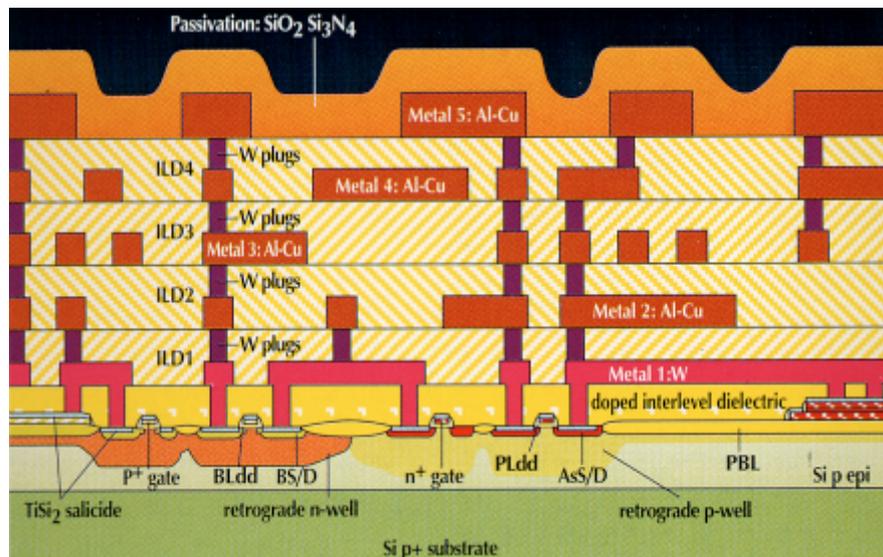


Figure I.1 : Vue en coupe d'un circuit intégré

Aujourd'hui, la technologie prépondérante pour la fabrication de microprocesseurs est la technologie CMOS ("Complementary Metal Oxide Semiconductor") [3]. Elle utilise la combinaison de deux transistors MOSFET ("Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor") complémentaires de type n et de type p, relatifs au dopage du silicium par des impuretés possédant un excédant ou un déficit électronique. Ses avantages sont principalement de permettre une grande densité d'intégration de transistors, grâce à des tailles réduites ainsi qu'une faible consommation électrique.

L'enjeu du procédé lithographique est donc de créer sur un substrat silicium des transistors MOSFET (figure I.2), base du circuit intégré, ainsi que les niveaux successifs pour obtenir l'empilement final.

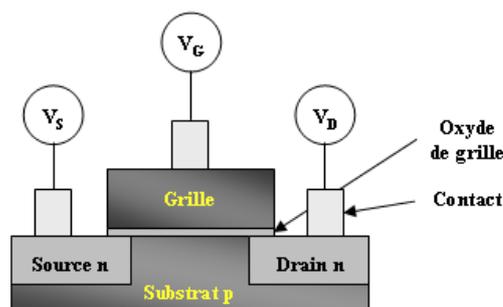


Figure I.2 : Schéma d'un transistor MOSFET

La lithographie est entrée dans l'ère des nanotechnologies en 2003, lorsque la taille des motifs a passé le seuil des 100 nm.

I.1.1. Les étapes du procédé litho gravure [4, 5, 6]

La microélectronique utilise des supports pour les circuits intégrés sous forme de tranches de silicium monocristallin, dans lesquelles les unités de base d'un circuit intégré sont définies par un procédé photolithographique. Ce procédé, résumé sur la figure I.3, utilise un matériau sensible à la lumière appelé résine ou "photoresist" qui est appliqué sous forme diluée sur le substrat, par une technique de dépôt par centrifugation ou "spin coating". Elle permet l'obtention de couches uniformes et très fines, généralement inférieures à 0,5 μm . L'homogénéité de la couche de résine est contrôlée par une étape de recuit par contact avec une plaque chauffante, pendant laquelle la couche mince de résine subit la relaxation des étirements de chaînes qui ont eu lieu lors de l'étape de couchage. Simultanément, il y a évaporation de solvants résiduels et densification du film. Ce premier recuit thermique de "Post Apply Bake" (PAB) ou "Soft Bake" (SB) permet aussi de s'assurer d'une grande reproductibilité plaque à plaque d'un point de vue de l'état de la résine avant la suite du procédé. La plaque de silicium ainsi obtenue est ensuite exposée à travers un masque, appelé réticule, qui définit des zones où la lumière est transmise ou non, grâce à des zones opaques ou transparentes. Dans les zones où la lumière arrive sur la plaque, la résine va subir une première transformation photochimique dont les produits serviront de catalyseur à une seconde réaction chimique. Celle-ci a lieu lors de la deuxième étape de recuit thermique, le "Post Exposure Bake" (PEB) ou recuit après exposition, qui permet de définir des zones avec des propriétés de solubilité différentes. On distingue alors deux tonalités de résine : les résines positives, pour lesquelles une exposition à la lumière provoque une augmentation de la solubilité, et les résines négatives, pour lesquelles l'exposition induira une diminution de la solubilité. Cette différence de solubilité est exploitée lors de l'étape de développement, pendant laquelle la plaque de silicium exposée est mise en contact avec un développeur qui est le plus souvent une solution aqueuse basique. Celui-ci va dissoudre les parties solubles, c'est-à-dire exposées dans le cas d'une résine positive, et non exposées dans le cas d'une résine négative. Les motifs en trois dimensions ainsi obtenus dans la résine servent alors de masque à des étapes d'intégration, principalement de gravure pour transférer le motifs de résine dans le substrat. Les motifs peuvent également servir de barrière pour l'implantation d'éléments comme le bore ou le phosphore en vue du dopage du silicium afin de le rendre semi conducteur.

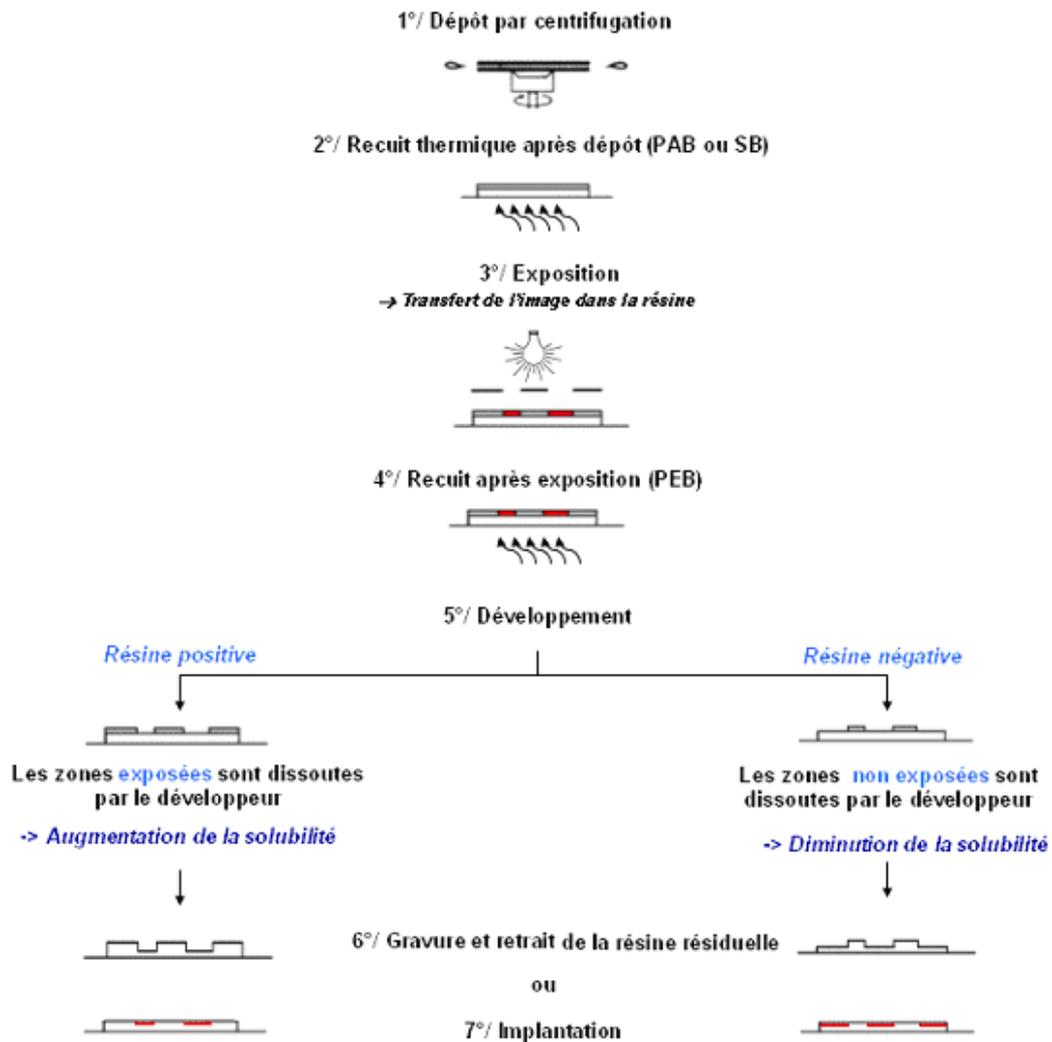


Figure I.3 : Récapitulatif du procédé lithographique

Des étapes supplémentaires à ce procédé de base existent, permettant d'améliorer les performances des résines avant une étape particulière. Celles-ci seront abordées au fur et à mesure des discussions.

1.1.1.1. Le dépôt par centrifugation

Le dépôt par centrifugation est une méthode très répandue et bien maîtrisée par le fait que l'épaisseur finale visée sur la tranche de silicium dépend principalement de la viscosité de la résine et de la vitesse de rotation ω de la tournette qui sert pour le dépôt. La formule empirique est :

Equation I.1

$$e = \frac{KC^b\eta^g}{\omega^a}$$

avec K constante de calibration, C concentration du polymère, ω vitesse de rotation de la tournette et η viscosité intrinsèque.

Pour une résine donnée, et à température constante, on peut noter $A = KC^b\eta^g$ où A est une constante. L'équation I.1 devient :

$$e = \frac{A}{\omega^a} \quad \text{Equation I.2}$$

A partir de deux points expérimentaux (e_1, ω_1) et (e_2, ω_2), on extrait facilement les valeurs de A et a, et on peut en déduire la vitesse de rotation nécessaire pour déposer une épaisseur donnée de résine.

Le dépôt sur la plaquette, de l'ordre de quelques millilitres, s'effectue à vitesse de rotation nulle ou à faible vitesse de rotation (~ quelques dizaines de tour par minute ou "Rounds per Minute" (RPM)). Il s'en suit une accélération à plusieurs milliers de RPM pour uniformiser la couche de résine, éliminer le surplus de matière et évaporer une grande partie du solvant de la résine. La vitesse de rotation reste en général dans une fourchette de 1000 à 4500 RPM, des vitesses trop faibles ou trop élevées pouvant engendrer des non uniformités de la couche déposée. Ce procédé entraîne en même temps une accumulation de matière en périphérie de la plaque. Ce bourrelet est retiré par un jet de solvant, le "Edge Bead Remover" (EBR) simultanément avec un rinçage en face arrière de la plaque.

La surface des tranches de silicium ne possède pas d'affinités chimiques avec les résines employées en lithographie lors de leur réception. Pour améliorer l'adhésion de la résine sur la surface de silicium, l'industrie microélectronique a systématiquement recours à un pré-traitement des tranches de silicium par des vapeurs d'Hexaméthylsilylazane (HMDS, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) à des températures comprises entre 100 °C et 160 °C [9]. Ce traitement a un double emploi :

- éliminer l'eau adsorbée qui affecte particulièrement la surface des tranches de silicium. En effet, les plaques possèdent une couche d'oxyde de silicium natif et, dans certains cas, une couche d'oxyde de silicium thermique comme nous le verrons plus tard. Cet oxyde hydrophile absorbe l'humidité de l'air ambiant ce qui favorise la création d'hydroxydes ;
- éliminer les modifications chimiques de la surface provoquée par l'eau qui altèrent l'adhésion des résines. En effet, une partie des molécules de HMDS réagit avec la surface oxydée du substrat, partiellement hydrosilicatée, pour former des liaisons Si-O. L'autre extrémité de la molécule va, quant à elle, pouvoir former des liaisons avec la résine. Ce procédé remplace donc des groupements hydrophiles à la surface de la plaque par des groupements plus hydrophobes, plus favorables à l'interaction avec la résine. La figure I.4 illustre cette modification de la surface.

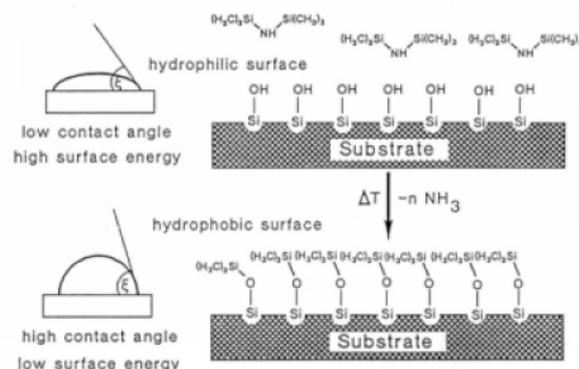


Figure I.4 : Modification de la surface d'une plaque de silicium par l'HMDS [7]

Une bonne adhérence de la résine sur le substrat est tout particulièrement critique lors de l'étape de développement comme nous le verrons dans le paragraphe I.1.1.5.

I.1.1.2. Recuit thermique après couchage – PAB ou SB

Le film ainsi obtenu après dépôt par centrifugation ne possède pas encore les propriétés optimales pour la suite du procédé : le couchage par centrifugation a créé des contraintes dans le film car les chaînes polymères de la résine se sont orientées et étirées de façon radiale sous l'effet de la rotation à grande vitesse. Afin de relaxer ces contraintes, l'idéal est de procéder à un recuit thermique à une température proche de ou supérieure à la température de transition vitreuse (T_g), température au-dessus de laquelle les chaînes de polymères possèdent une certaine mobilité relative. Si un tel retour à l'état de repos n'est pas effectué avant la suite des étapes du procédé lithographique, on risque d'avoir une relaxation des contraintes de manière non contrôlée, ce qui peut engendrer des déformations des motifs de résine désastreuses pour les étapes d'intégration. Mais un SB au delà de la T_g n'est pas toujours possible, en particulier quand la température de dégradation thermique de la résine est inférieure à la T_g . Ceci est le cas par exemple pour les premières générations de résines 248 nm. On différencie dans ce cas les résines de type "annealing", pour lesquelles un recuit à une température proche de T_g est possible, des résines de type non "annealing" [8]. Les résines actuelles sont synthétisées et formulées avec des plastifiants afin de diminuer la T_g de manière à entrer dans le critère d'"annealing".

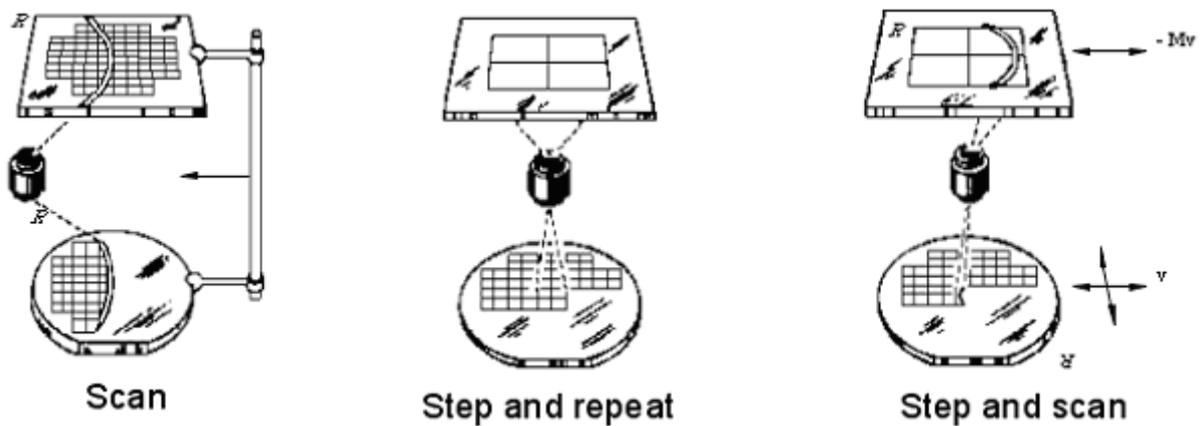
D'autre part, le recuit thermique permet l'élimination du solvant résiduel de la résine et une densification de la couche mince. Ceci est particulièrement important pour influencer la longueur de diffusion, pendant l'étape de PEB, de l'espèce catalytique générée lors de l'étape d'exposition. Pour une résine insuffisamment recuite, on observe en général une vitesse de dissolution plus élevée ainsi qu'une adhérence moins importante sur le substrat. Pour optimiser l'évaporation, un recuit sur une plaque chauffante ("Hot plate") est utilisé, mais il existe aussi des techniques de séchage par air chaud ou par rayonnement infrarouge. Ce type de recuit par contact élimine le solvant depuis la base de la couche, et le temps de recuit reste inférieur à 2 minutes en général.

Après être sortie du four de PAB, la plaquette est ramenée à température ambiante sur une plaque froide dite "chill plate" avant de subir les étapes suivantes.

I.1.1.3. L'exposition

Depuis le milieu des années 70, l'industrie du semi-conducteur a basculé de l'exposition par proximité à une exposition par projection : l'augmentation de la taille des substrats en silicium rendent la conception de lentilles capables d'imager toute une plaque en même temps difficile. L'avantage de la projection, outre le fait d'éloigner la plaque du masque et d'éviter ainsi de possibles contaminations du réticule, est la possibilité d'avoir un facteur de réduction entre la taille des motifs définis sur le réticule et la taille des motifs que l'on désire imprimer dans la résine. Ainsi, la fabrication des masques

est devenue moins critique. En contrepartie, elle nécessite un système optique de plus en plus complexe et coûteux pour transmettre fidèlement l'image du masque sur la plaque, sans distorsions, aberrations chromatiques et sans perte d'informations. Une solution simple aux problèmes liés à la périphérie des lentilles du système optique est d'utiliser uniquement la partie centrale des lentilles. La reproduction d'une puce entière, c'est-à-dire de la totalité du circuit intégré, dans un seul flash de lumière n'est donc pas possible. Ainsi l'industrie de la microélectronique a combiné deux techniques existantes : celle de 1980 de "scan" où le masque, qui contient l'original de toutes les puces qui vont être imagées dans la résine, est balayé par un faisceau lumineux (figure I.5.a), avec celle de 1990 de "step and repeat" pour laquelle le masque, qui ne contient plus que l'information d'une unique puce à reproduire sur l'ensemble du substrat, est imagé en une seule fois. Le procédé est alors répété jusqu'à remplir la plaque avec l'ensemble des puces (figure I.5.b). Le résultat est la technique de "step and scan" (figure I .5.c) introduite dans la deuxième moitié des années 90. Notons que le mouvement relatif du réticule et de la plaque, rendu nécessaire par le balayage du masque, est une technique complètement maîtrisée.



a) b) c)
 Figure I.5 : Développement du procédé d'exposition :
 a) procédé scan, b) procédé step and repeat et c) procédé step and scan

L'exposition nécessite des étapes supplémentaires dans le procédé lithographique pour l'amélioration des motifs de résine obtenus. En effet, le substrat en silicium possède, avec la longueur d'onde d'insolation actuellement utilisée, une réflectivité supérieure à 70 % ce qui entraîne des problèmes illustrés par la figure I.6.

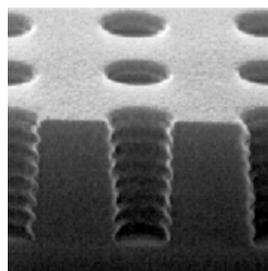


Figure I.6 : Illustration d'ondes stationnaires obtenues lors d'une lithographie sans BARC

Ce phénomène connu sous le nom de “standing waves” est dû à des interférences entre les ondes incidentes et réfléchies qui provoquent des ondes stationnaires dans la couche de résine. Celles-ci sont à l'origine des différences d'intensité lumineuse et donc de propriété de dissolution de la résine. Le problème est maîtrisé en intercalant des couches anti-réfléctives (“Anti Reflective Coating” ou ARC) en surface ou entre le substrat et la résine. On parle alors respectivement de TARC (“Top Anti Reflective Coating”) ou de BARC (“Bottom Anti Reflective Coating”) comme illustré sur la figure I.7. Ces couches doivent être retirées, dans le premier cas, avant le développement, et dans le second cas, avant la gravure. Pour des raisons de contrôle de trajectoires d'ions implantés, on ne peut pas utiliser de BARC lors de l'étape d'implantation.

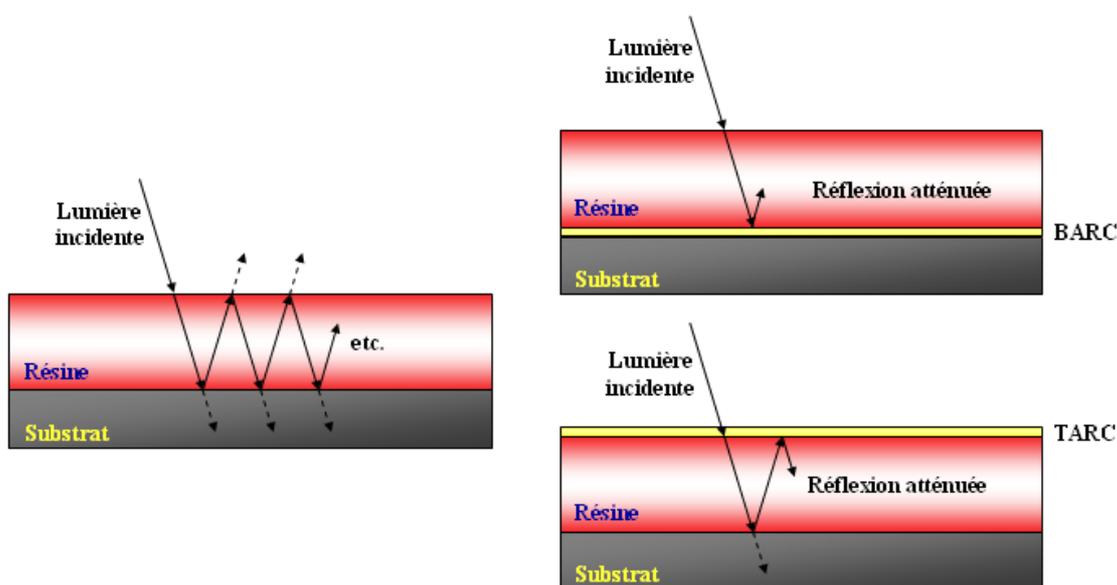


Figure I.7 : Illustration de réflexions multiples aux interfaces et leur suppression par utilisation d'un BARC et d'un TARC

La dose lumineuse que nécessite une résine donnée pour que ses côtes soient celles prévues par le masque est dite “dose to size” et habituellement notée E_s . Très dépendante de la résine, elle est généralement de l'ordre de quelques dizaines de mJ/cm^2 . Une résine recevant une dose inférieure à E_s est dite sous-exposée, dans le cas opposé où elle aurait reçu une dose trop importante, elle sera surexposée. Une faible variation des propriétés de la résine avec un écart en dose d'exposition contribue à la stabilité du procédé lithographique.

Mises à part les difficultés d'obtention de motifs de résine de plus en plus petits, la lithographie est confrontée à des problèmes liés à l'exactitude de placement d'un niveau par rapport au niveau précédent. Cet alignement est contrôlé grâce à des marques spécifiques présentes sur le masque et sur la puce. Ces motifs sont superposés à leur équivalent pendant l'étape d'alignement, juste avant l'exposition. Pour 2008, l'erreur admissible sur le placement n'est plus que de 10 nm, soit environ 20 % de la taille de l'élément le plus critique [2].

1.1.1.4. Le recuit thermique après exposition – PEB

Une fois la résine exposée, les motifs existent de façon latente dans la couche photosensible sous forme d'espèces catalytiques. Cette image latente n'est pas encore révélable par le développement : il faut au préalable procéder à une réaction chimique catalysée uniquement dans les zones exposées. Ceci est obtenu par une activation thermique lors de l'étape de PEB. Deux phénomènes jouent alors l'un contre l'autre pour la qualité de l'image finale obtenue dans la résine : d'une part, il faut suffisamment chauffer la plaque pour déclencher la réaction qui induira le changement de solubilité entre les zones exposée et non exposées, et d'autre part, il ne faut pas favoriser la diffusion latérale du catalyseur dans les zones non exposées. Cette sensibilité durant le PEB peut être caractérisée en mesurant le dimensionnel des motifs, leur "critical dimension" (CD), en fonction de la température de PEB. Toujours pour 2008, la spécification demandée aux fabricants de résines pour leur produit est de 1,5 nm/°C.

1.1.1.5. Le développement

Le développement est une des étapes qui nécessite le plus d'ajustement pour son optimisation car son impact sur la forme finale des motifs tridimensionnels est considérable. Il existe deux procédés de développement. Le premier, le développement sec, consiste en une gravure plasma oxygène. Basée sur une différence de vitesse de gravure induite par l'exposition, cette technique n'est plus utilisée car compliquée à mettre en œuvre et coûteuse en terme de temps de mise en œuvre. Le second procédé de développement est un procédé humide. D'anciennes générations de résines nécessitaient un développement avec des solvants organiques, nocifs non seulement pour les personnes mais aussi pour l'environnement. Actuellement le liquide qui sert de révélateur est une solution aqueuse basique de TMAH (hydroxyde de tétraméthylammonium) à 2,38 %. Les points à optimiser lors de l'étude de procédé sont la reproduction fidèle des motifs dans la résine, pas de distorsion ou de gonflement des motifs, un temps de développement faible (~2 min), pas de perte d'épaisseur et un nombre minimal de défauts. Pour cela, on peut faire varier de nombreux paramètres :

- le mode de dispense du développeur sur la plaque (plaque en rotation ou non) et le type de buse utilisée pour la dispense ;
- le mode et le temps de mise en contact (dépôt de développeur ou immersion) ;
- l'utilisation d'un pré-mouillage par de l'eau distillée (EDI) ;
- la vitesse et le temps d'élimination, par rotation de la plaque, du développeur ;
- la durée du rinçage après développement.

Il faut toutefois veiller à garder la température de la solution de TMAH constante car elle influe sur la dissolution mais aussi sur le pH.

L'ensemble du procédé de développement est basé sur un phénomène de diffusion à partir de la surface de la résine. Les zones solubles dans le développeur ne sont pas complètement homogènes et ne possèdent donc pas une vitesse de dissolution uniforme sur l'ensemble de la plaque, pouvant

entraîner des problèmes de pontage entre les motifs dans le pire des cas. De plus, il peut exister des agglomérats moins solubles qui, s'ils ne sont pas correctement retirés lors du rinçage, vont rester en tant que défauts à la surface de la résine. Ces défauts seront transférés dans le substrat lors de l'étape de gravure entraînant des problèmes électriques tels que pertes de charges, échauffements et courts circuits.

Deux problèmes supplémentaires peuvent apparaître lors du développement : le premier est un problème de contamination de la résine par des éléments chimiques qui neutralisent le catalyseur. Cela peut avoir lieu soit à l'interface entre le silicium et la résine, soit à l'interface air / résine. Dans le premier cas, les espèces chimiques diffusent depuis le silicium, particulièrement s'il y a d'autres niveaux (cf. figure I.1) en dessous de la résine. Cette diffusion peut être atténuée et bloquée par l'utilisation d'un BARC, mais celui-ci doit être choisi pour ne pas interagir avec la résine pour ne pas être lui-même source de contamination. A l'interface entre l'air et la résine, ce sont des molécules contaminantes dans l'air ambiant ("airborne contamination") qui diffusent dans la surface de la résine. Ce genre de contamination provoque une forme en "T" ("T topping") très particulière des motifs pour les résines positives (figure I.8).

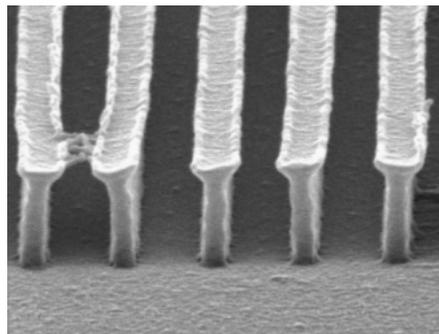


Figure I.8 : Illustration de l'effet de la contamination de surface sur la forme des motifs obtenus par lithographie

Le second problème est d'ordre mécanique : l'utilisation d'un liquide en contact avec des nano structures entraîne des forces capillaires qui peuvent aboutir à des chutes de motifs (pattern collapse, figure I.9) voire à des ruptures ou à des défaillances d'adhésion des motifs [9] lorsque le facteur de forme, c'est-à-dire le rapport hauteur / largeur, devient trop important.

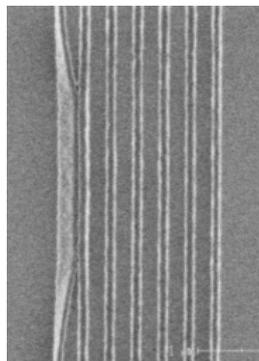


Figure I.9 : Illustration du pattern collapse dû aux forces capillaires lors du développement

I.1.1.6. Etape de gravure [10]

Le but final de la lithographie étant d'obtenir des motifs dans les couches actives d'un dispositif, il faut réussir à transférer ces motifs en utilisant la résine comme masque. Inspirée des technologies existantes de gravures dans le cuivre ou de fabrication de plaques d'imprimeries, l'industrie microélectronique a commencé par des procédés de gravure humide. Cette méthode est cependant limitée car la gravure est isotrope (figure I.10) : il a fallu changer pour une technique qui transfère les motifs en respectant les dimensions du masque de gravure, tout particulièrement à cause de la réduction de la taille des motifs. L'utilisation de plasmas pour la gravure en microélectronique a alors été introduite dans l'industrie vers 1970.

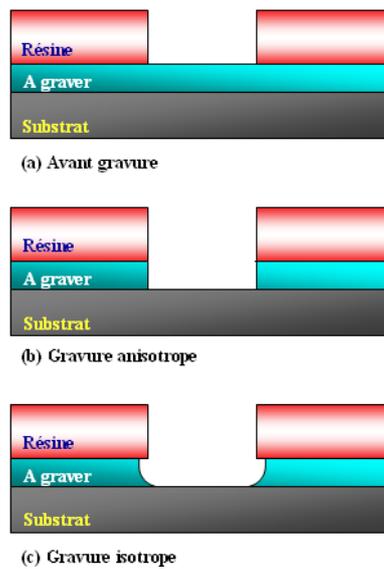


Figure I.10 : Illustration de la forme de la couche à graver
 a) avant gravure, b) après gravure anisotrope et c) après gravure isotrope

En 1923, Langmuir définit les plasmas comme des milieux gazeux ionisés globalement neutres contenant des ions, des électrons et des particules non chargées, soumis à des interactions collectives. Seuls les plasmas dits "froids" et hors équilibre thermodynamique local (ETL) sont utilisés dans l'industrie de la microélectronique. Ils ont un degré d'ionisation faible, de l'ordre de 10^{-3} , contrairement aux plasmas "chauds" d'origine thermonucléaire. Ces derniers ont une température proche de 5.10^7 K et un degré d'ionisation avoisinant 1 ce qui correspond à la fusion. Parmi les plasmas froids, ceux hors ETL sont les seuls pour lesquels la température électronique est nettement supérieure (10^5 K) à la température des ions et des neutres (300 K).

Les plasmas hors ETL considérés sont toujours entretenus par des champs électriques. Ce sont les électrons libres qui, accélérés sous l'effet de ce champ électrique vont pouvoir exciter, dissocier ou ioniser les atomes et molécules de gaz et entretenir ainsi le plasma. A cause de leur faible masse, les électrons vont être nettement plus accélérés que les ions par le champ électrique. Mais pour cette même raison, ils ne pourront restituer qu'une partie de cette énergie lors de chocs avec les espèces présentes dans le plasma. Du fait de leur grande différence de mobilité (plusieurs ordres de grandeur), les électrons se perdent plus rapidement sur les parois que les ions, ce qui devrait entraîner la décharge

du plasma. Le plasma devant rester électriquement neutre, cette perte de charge ne peut pas être durable. Cette fuite d'électrons va entraîner l'autopolarisation positive du plasma par rapport aux parois du réacteur de gravure. La chute de potentiel entre le plasma (de potentiel V_p) et la paroi se fait dans une petite zone à proximité des parois, appelée gaine électrostatique. Elle représente une barrière de potentiel pour les électrons qui sont donc confinés dans le plasma, contrairement aux ions positifs qui seront accélérés par le potentiel de la gaine. La valeur de V_p s'auto-ajuste pour assurer la neutralité du plasma à une valeur proche de 15 V. L'énergie minimale des ions accélérés par la gaine électrostatique et qui bombardent les parois est donc de l'ordre de 15 eV.

Pour augmenter l'énergie des ions, il est possible de polariser le substrat en appliquant non pas une tension continue mais une tension périodique ($V = V_{RF} \cos(2\pi f_{bias} t)$) à travers une capacité de faible impédance. A la fréquence généralement utilisée ($f_{bias} = 13,6$ MHz), les ions ne voient que la valeur moyenne du champ électrique radio-fréquence (RF) alors que les électrons réagissent instantanément aux oscillations du champ. Il est ainsi possible d'ajuster l'énergie des ions accélérés par le potentiel plasma et le potentiel du champ RF :

$$E_i = q(V_p + V_{RF}) \quad \text{Equation I.3}$$

avec E_i l'énergie de l'ion et q la charge de l'ion.

La gravure plasma utilise deux phénomènes de gravure : la gravure chimique et la gravure physique.

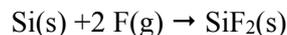
1.1.1.6.a. La gravure chimique [11]

C'est un procédé isotrope spontané qui ne dépend que de la nature des espèces réactives du plasma : il n'a lieu que si la réaction est thermodynamiquement favorable. Le mécanisme de gravure est illustré par l'exemple de la gravure du silicium (Si) par un plasma CF_4 . Il se décompose en 4 étapes :

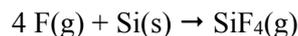
1°/ Création d'espèces réactives dans le plasma :



2°/ Adsorption des espèces réactives à la surface :



3°/ Formation de produits de réaction volatiles :



4°/ Désorption et pompage hors de l'enceinte des produits de réaction.

Pour que la gravure ait lieu, les produits de réactions doivent être des espèces volatiles pouvant être désorbées de la surface pour emporter de la matière. Le choix du mélange gazeux utilisé pour graver un matériau donné est donc fondamental. En particulier, la gravure du silicium utilise des halogènes formant des produits volatils de type SiX_4 (avec $X = Cl, Br$ ou F). Ces gaz sont assistés par d'autres gaz réactifs [12], ainsi que par des gaz vecteurs, tels que l'hélium, le néon et l'argon, sans lesquels la

gravure se ferait plus lentement. Ces gaz neutres n'ont pas de rôle direct dans le mécanisme de gravure mais peuvent transférer leur énergie acquise par collision avec les électrons. Outre le fait d'être un phénomène surfacique, la gravure chimique est donc sélective : elle a tendance à attaquer de manière préférentielle un matériau par rapport à un autre, ce qui se caractérise par le rapport :

$$S = \frac{V(\text{substrat})}{V(\text{masque})} \quad \text{Equation I.4}$$

avec $V(\text{substrat})$ la vitesse de gravure de la couche à graver et $V(\text{masque})$ la vitesse de gravure du masque.

L'inconvénient de la gravure chimique est qu'elle est lente (quelques nm/s) et isotrope ce qui la rend incompatible avec la réalisation de structures nanométriques.

1.1.1.6.b. La gravure physique [10]

Elle correspond au bombardement du substrat par les ions du plasma, dont l'énergie est ajustée entre 15 eV et quelques centaines d'eV. Lors de l'impact des ions, il peut y avoir transfert d'énergie aux atomes du solide, ce qui leur permet de quitter la surface. Le transfert peut avoir lieu uniquement si les ions et l'atome du solide ont des masses voisines. Ce phénomène est aussi appelé pulvérisation physique par bombardement ionique. Dans le cas où l'énergie des ions est trop faible, on peut avoir seulement des phénomènes d'adsorption et de désorption d'ions, ainsi que des déplacements d'atomes.

Du fait de l'accélération directionnelle des ions par les champs électriques, les ions arrivent sur l'échantillon à traiter avec une incidence quasi normale. La gravure physique est donc anisotrope et très adaptée pour la fabrication de petites structures. Cependant, elle souffre d'un grand manque de sélectivité due à la faible différence de masse des matériaux de masquage et à graver. De plus, elle peut induire des dégradations dans la totalité de la couche de matériau à graver à cause de l'énergie élevée des ions.

Pris séparément, ces deux mécanismes de gravure ont des inconvénients qui font qu'ils sont peu utilisables. Par contre, en les combinant, ils deviennent complémentaires et la gravure plasma résultante tire profit de leurs avantages : c'est une synergie entre les ions et les espèces neutres [13, 14]. L'utilisation simultanée de la gravure chimique et de la gravure physique permet alors soit d'assister la gravure chimique par le bombardement ionique, soit d'activer chimiquement la pulvérisation physique.

Dans le premier cas, les ions créent des espèces réactives à la surface de l'échantillon et apportent de l'énergie. Les réactions chimiques sont accélérées et la désorption d'espèces volatiles est favorisée.

Dans le second cas, les ions créés dans le plasma se neutralisent à l'approche de l'échantillon. Ces éléments non chargés hautement énergétiques réagissent avec le substrat et participent directement à la gravure chimique. Le caractère anisotrope est conservé, car les ions neutralisés sont préalablement

accélérés vers la surface et conservent leur trajectoire quasi perpendiculaire au substrat. Cette gravure plasma est appelée gravure ionique réactive.

Lors de la gravure, il peut y avoir une redéposition de matière gravée sur l'échantillon. Ce dépôt peut se faire soit au fond d'une tranchée (ou sur le dessus d'un motif), soit sur les flancs d'un motif. Sur les surfaces horizontales, la matière déposée est rapidement éliminée par la gravure directionnelle. Par contre, sur les surfaces verticales, cette matière est peu exposée au bombardement. Elle inhibe alors la gravure chimique et protège les flancs des motifs en cours de transfert (figure I.11). Mais cette couche de passivation peut générer des défauts de transfert car elle se dépose aussi sur les flancs du motif de résine. La variation progressive de la dimension latérale du masque, ainsi que la diminution de la largeur du motif pendant la gravure, sont alors à l'origine d'une pente dans le motif transféré.

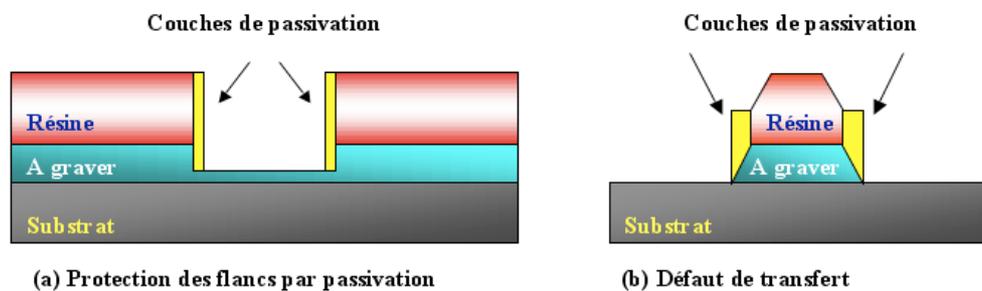


Figure I.11 : Effets de la passivation lors de la gravure : a) protection des flancs et b) pente due à un défaut de transfert

En ajustant les paramètres du procédé, on peut graver préférentiellement une couche par rapport à une autre, définissant ainsi la sélectivité de la chimie de gravure. Des sélectivités supérieures à 50 peuvent être atteintes pour des couches spécifiques. Cependant, la sélectivité des résines par rapport au silicium est très faible. Pour obtenir un meilleur transfert, une couche supplémentaire est ajoutée entre la résine et le silicium : le masque dur (MD).

En considérant que l'étape lithographique nécessite un BARC, le transfert du motif de résine se fait en plusieurs étapes, décrites sur la figure I.12.

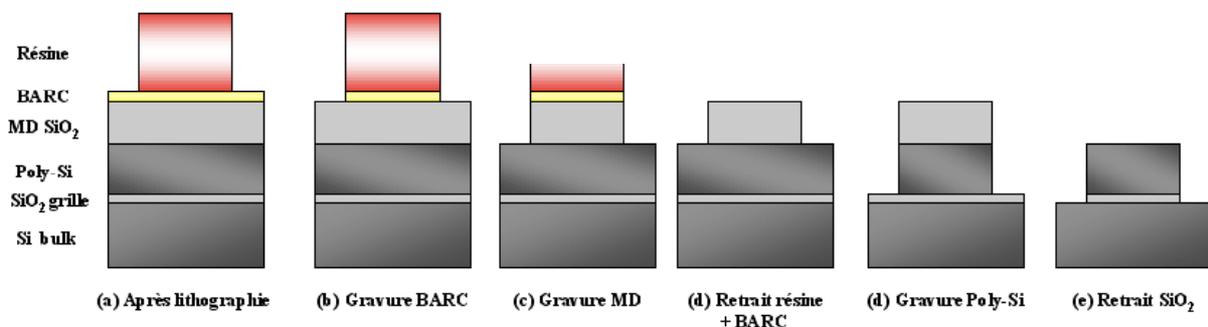
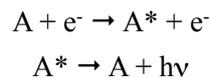


Figure I.12 : Les étapes du transfert du motif de résine dans le silicium avec utilisation de masque dur

I.1.1.6.c. Emission de radiations dans le plasma

Comme indiqué précédemment, les électrons accélérés par le champ électrique du plasma peuvent exciter les atomes et les molécules dans des états quantiques rotationnels, vibrationnels et électroniques.

Ce sont les désexcitations radiatives de ces espèces qui sont responsables des émissions optiques dans le plasma :



La spectroscopie d'émission optique du plasma pendant la gravure permet l'analyse des espèces excitées présentes dans le réacteur. Lors de la désexcitation radiative, les atomes et molécules émettent des photons à des longueurs d'onde caractéristiques. Cette analyse spectrale est une méthode qualitative et quantitative des espèces chimiques qui se trouvent dans le plasma ou qui sont produites pendant la gravure.

Les graveurs utilisent cette technique pour détecter la fin de l'attaque de certaines couches. En effet, lors de la gravure BARC, on peut suivre la raie d'émission caractéristique du SiF à 440 nm. Le signal enregistré dans l'enceinte de gravure augmentera lorsqu'une partie de la surface de BARC sera ouverte jusqu'à la sous-couche de SiO₂. Il continuera à augmenter jusqu'à ce que l'ensemble des surfaces soient entièrement ouvertes et atteindra un palier (figure I.13).

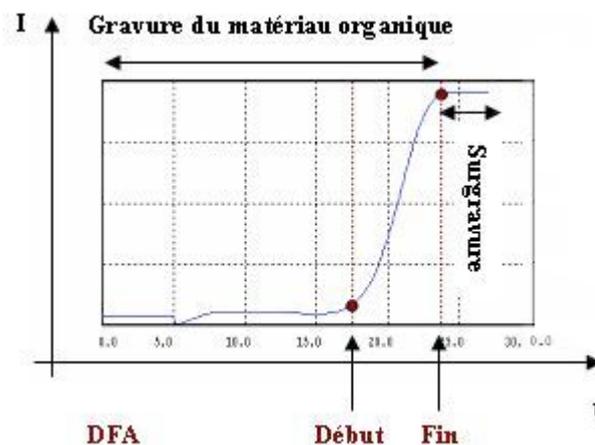


Figure I.13 : Spectre de détection de fin d'attaque lors de l'ouverture BARC

Cette méthode permet de déterminer le temps nécessaire pour effectuer entièrement la gravure d'un matériau, mais ne permet pas de connaître l'épaisseur résiduelle de matière de la couche à graver.

Le tableau I.1 rassemble les valeurs caractéristiques de longueurs d'onde d'émission pour certaines espèces.

Matériau à graver	Espèces suivies	Longueur d'onde d'émission (nm)
Résine	CO*	278 ; 483 ; 586 ; 643
	OH*	308
	CO*/OH*	283
	H*	656,3
Si, Poly-Si	F*	704 ; 755
	SiF*	453 ; 640 ; 777
SiN, Si ₃ N ₄	F*	704 ; 755
	CN*	387
	N*	674
Al	AlCl*	261
	Al*	396
GaAs	As*	278
	Ga*	287

Tableau I.1 : Longueurs d'ondes caractéristiques d'émission de certaines espèces dans des plasmas

La figure I.14 est l'enregistrement des raies d'émission d'un plasma lors d'une gravure plasma (puissance de la source RF : 300 W et un flux de gaz de CF₄ (10 sccm) et Ar (200 sccm)).

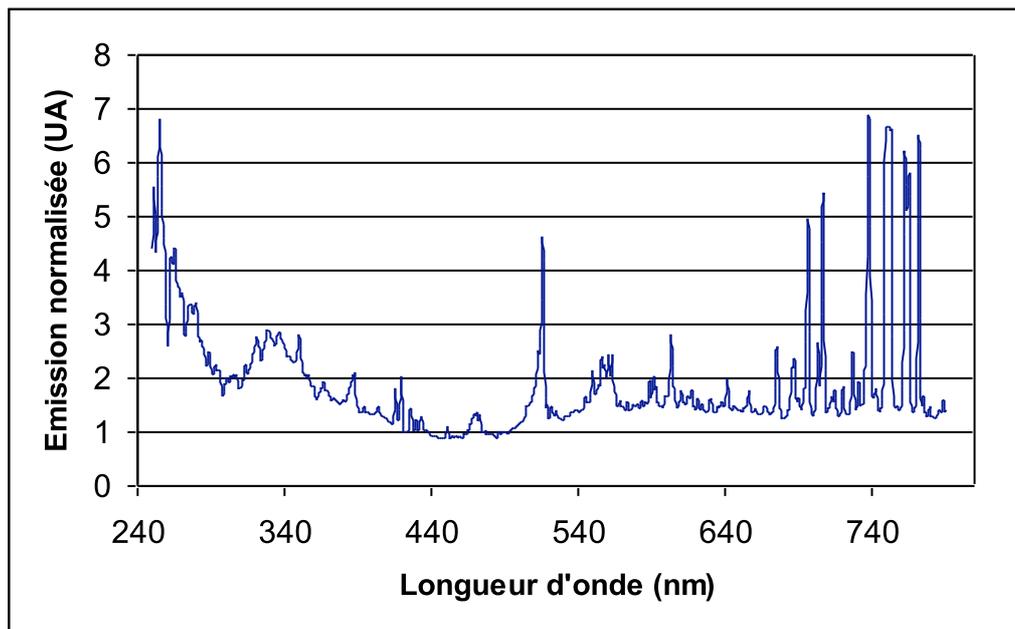


Figure I.14 : Enregistrement d'un spectre d'émission d'un plasma lors d'une gravure de type masque dur

I.1.1.6.d. Dégâts générés dans les substrats lors de la gravure

Nous avons déjà mentionné que le bombardement des surfaces par des particules est à l'origine de la directionnalité de la gravure. Cependant, ces particules fortement énergétiques peuvent engendrer des dommages dans les films et les substrats. Les ions génèrent des défauts de déplacement et d'implantation alors que les électrons, les photons et les rayons X peuvent entraîner l'ionisation des matériaux. Ces dommages provoquent l'altération des propriétés électriques du substrat semi-conducteur.

I.1.1.7. Etape d'implantation ionique

L'implantation ionique est un procédé utilisé en microélectronique pour modifier la conductivité des substrats semi-conducteurs en les dopant. Les ions couramment utilisés en microélectronique sont le bore et le phosphore. Lorsqu'ils sont implantés dans le silicium semi-conducteur, chaque atome dopant crée un transporteur de charge : un trou ou un électron, dépendant de l'utilisation d'un dopant de type n ou de type p. Ceci change la conductivité du silicium dans les zones où ces impuretés ont été implantées.

La profondeur d'implantation des ions est fonction de leur énergie : en microélectronique, celle-ci varie entre 1 et 500 keV et engendre également des dégradations dans le masque de résine.

Les étapes du procédé de fabrication sont ainsi répétées et complétées par des étapes de dépôt et de planarisation pour obtenir un circuit intégré comme présenté sur la figure I.1. A chaque stade de la fabrication, les étapes réalisées sont contrôlées afin de garantir la stabilité du procédé de fabrication, améliorer les rendements et optimiser les temps de cycle. La figure I.15 donne un aperçu de la répartition du temps de présence dans chaque unité pour une technologie mégabit.

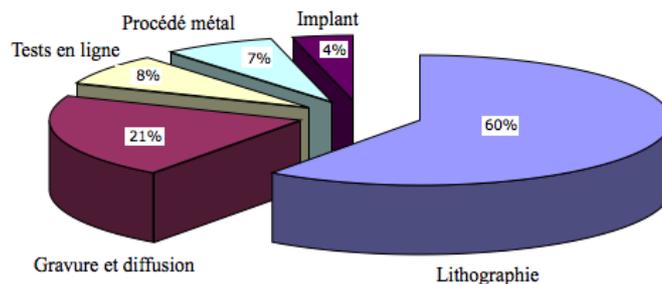


Figure I.15 : Répartition du temps de présence d'une plaque dans chaque unité pour une technologie mégabit

I.2. Paramètres optiques pour la lithographie

Le facteur clef du développement de l'industrie microélectronique est son évolution fulgurante vers des dimensions de plus en plus petites. L'augmentation de la densité d'intégration de composants sur des substrats de taille grandissante a permis une baisse constante des coûts pour des performances toujours grandissantes. Cette évolution, dictée par la loi de Moore, est possible grâce à la réduction des tailles des unités de base qui constituent les circuits intégrés.

I.2.1. Résolution, ouverture numérique, profondeur de champ [15, 16, 17]

D'un point de vue de l'optique, cette réduction de taille est limitée par des phénomènes physiques de diffraction qui résultent de la nature ondulatoire de la lumière ; de manière simplifiée, le réticule, qui sert de modèle pour l'image à transférer sur la plaque de silicium, n'est qu'une combinaison de fentes et de réseaux de fentes diffractants la lumière.

La résolution, ou la capacité à résoudre des motifs sur la plaque, est donc la capacité du système optique à transmettre les lignes se trouvant sur le réticule. Du fait de la diffraction de la lumière et des interférences résultantes, une dégradation progressive de l'intensité lumineuse transmise par le masque a lieu. Ainsi, la barrière entre une image résolue et non résolue n'est pas nette.

Le critère de Rayleigh, initialement établi pour des optiques focalisantes, est une approche quantitative simple au critère de résolution. Les études de Rayleigh sur le pouvoir de séparation de deux sources lumineuses par un télescope ont été adaptées à la microélectronique :

$$CD = k_1 \lambda / NA$$

avec CD la résolution (la plus petite distance entre un maximum d'intensité lumineuse d'une distribution d'intensité d'Airy et son premier zéro), λ la longueur d'onde, NA l'ouverture numérique et k_1 une constante. Equation I.5

Plus précisément, CD est le demi-pas, c'est-à-dire la moitié de la taille d'un motif plus l'espace adjacent dans un réseau de lignes denses (largeur de la ligne = largeur de l'espace).

On définit aussi l'ouverture numérique par :

$$NA = n \sin \theta$$

avec n l'indice du milieu de propagation de la lumière, et θ le demi angle du cône d'acceptance de la lentille comme illustré sur la figure I.16.

Equation I.6

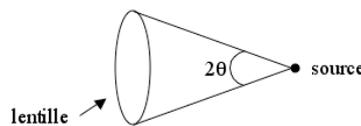


Figure I.16 : Illustration du cône d'acceptance d'une lentille

La constante k_1 , aussi appelée facteur k , est une constante dépendante du procédé et en particulier de la résine. Actuellement, la valeur expérimentale de k_1 est proche de 0,35 en production.

Cependant, il ne faut pas seulement considérer la limite en résolution lorsqu'on s'intéresse aux limites d'un système optique destiné à la lithographie. L'image produite par une optique de projection sera la plus nette dans le plan focal de la lentille. Si on s'éloigne de ce plan focal, l'image se dégrade progressivement.

Le critère de Rayleigh appliqué à la microélectronique pour la profondeur de champ ("Depth Of Focus" ou DOF) est donné par :

$$DOF = k_2 \lambda / ON^2$$

avec k_2 une constante.

Equation I.7

L'enjeu de la lithographie dans le domaine de la microélectronique est d'obtenir des motifs avec des tailles de plus en plus petites mais en maintenant des profondeurs de champ raisonnables ($> 0,5 \mu\text{m}$ pour les dimensions non critiques et $> 0,3 \mu\text{m}$ pour les dimensions les plus agressives) pour garder de la souplesse dans le procédé de fabrication.

I.2.2. Longueur d'onde, énergie du photon

En considérant l'équation I.5, on se rend compte qu'il y a deux moyens pour réduire la dimension critique des motifs résolubles.

La première consiste à augmenter l'ouverture numérique des lentilles. Ceci se traduit par une augmentation de leur complexité, de leur taille et surtout de leur coût. De plus, le terme en NA^2 dans la formule I.7 réduit la profondeur de champ plus vite que la résolution n'est améliorée. La limite théorique de la valeur de NA est de 1, en considérant une projection de l'image dans l'air.

La deuxième solution consiste à réduire la longueur d'onde utilisée pour insoler la résine. Basée sur la disponibilité de sources lumineuses puissantes et peu chères, l'industrie de la microélectronique a utilisé des lampes à décharge de mercure. Dans un premier temps, des bandes larges entre 360 nm et 436 nm furent employées. Mais l'utilisation d'une source monochromatique est fondamentale pour s'affranchir au maximum des phénomènes d'aberrations chromatiques dans les systèmes de projection optique. Les raies G, H et I, correspondant respectivement à $\lambda = 436, 405$ et 365 nm, ont été utilisées successivement en lithographie optique. La puissance des lampes de mercure n'étant plus suffisante dans la région des UV profonds (figure I.17), des sources laser ont remplacé les lampes à décharge.

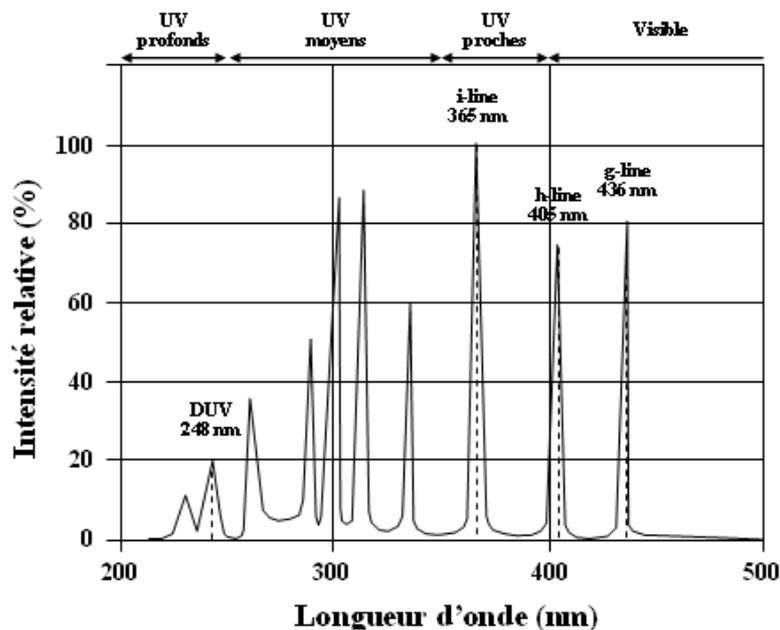


Figure I.17 : Spectre d'émission normalisé d'une lampe à vapeur de mercure

Le rayonnement à 248 nm est fourni par un laser excimer KrF, alors que pour la longueur d'onde actuellement utilisée pour les technologies de pointe, un laser excimer ArF émet de la lumière à 193 nm.

La figure I.18 représente l'évolution de la longueur d'onde utilisée pour la lithographie optique, ainsi que les nœuds technologiques successifs. Chaque changement de longueur d'onde utilisée dans la lithographie a permis une amélioration d'environ 20 % de la résolution.

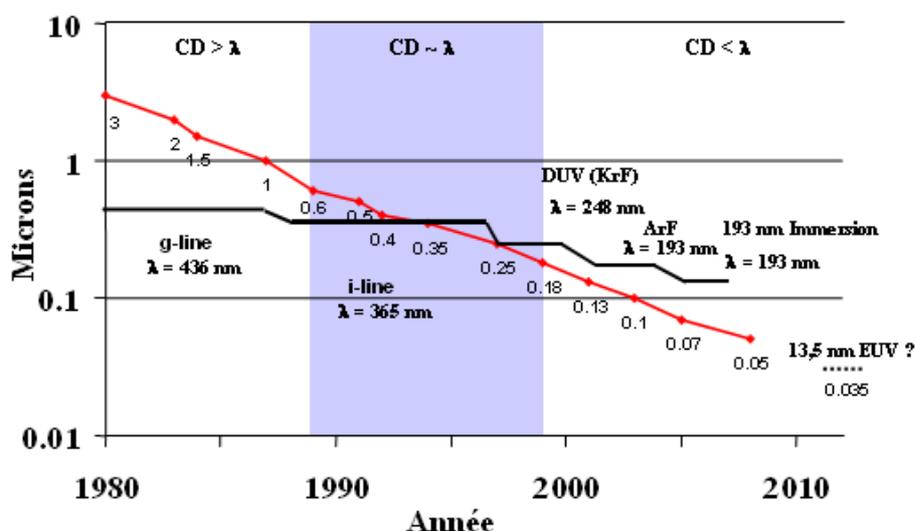


Figure I.18 : Dimension critique des plus petits motifs à réaliser en fonction de l'année et de la longueur d'onde utilisée.

L'évolution de la longueur d'onde utilisée a entraîné une augmentation de l'énergie des photons (tableau I.2) émis par les sources lumineuses utilisées.

Depuis le passage de $\lambda = 365$ à 248 nm, l'énergie d'un photon émis a dépassé l'énergie de liaison d'une liaison carbone-carbone (3,6 eV). Pour un rayonnement en UV profonds ("Deep UV" ou DUV), un photon est donc théoriquement suffisamment énergétique pour casser une liaison C-C.

De plus, pour une même dose d'exposition, exprimée généralement en J/cm^2 , on a divisé le nombre de photons par 2 en passant d'un rayonnement en UV proche aux UV profonds. Ceci a eu un impact sur la nature des résines utilisées en lithographie comme nous le verrons dans la chapitre II.

Description	Longueur d'onde (nm)	Energie (eV)
g-line	436	2,84
h-line	405	3,06
i-line	365	3,39
DUV KrF	248	4,99
DUV ArF	193	6,42
DUV ArF immersion	193 (équivalente 118)	6,42
EUV	13,5	91,84

Tableau I.2 : Longueurs d'ondes successivement utilisées en lithographie optique et énergie d'un photon correspondant

Le recours à la réduction de la longueur d'onde pour repousser les limites de la résolution ultime se heurte à la réduction de la transparence de la matière à des longueurs d'ondes inférieures à 193 nm. En particulier, les matériaux à partir desquels sont fabriqués les lentilles ont du être changés lors du passage de la longueur d'onde de l'i-line au KrF. De plus, en dessous de 193 nm, l'air, milieu de propagation de la lumière, devient à son tour absorbant. Les contraintes liées au changement de la longueur d'onde, et qui impactent l'ensemble des acteurs de l'industrie de la microélectronique

(fabricants de sources lumineuses, de masques, de systèmes optiques et de résines pour la lithographie), sont repoussées au maximum dans le temps. Toutes les techniques pouvant aider à améliorer la résolution sans avoir recours à une nouvelle génération d'illumination sont donc exploitées.

I.2.3. Image aérienne (importance des ordres captés par la lentille) – masques

Le problème fondamental de la lithographie optique par projection est celui de la diffraction de la lumière de longueur d'onde λ , par des fentes et des réseaux de fentes, de largeur $d < \lambda$, qui se trouvent sur le réticule. Dans le cas le plus simple, le réticule est l'image binaire des motifs que l'on souhaite reproduire sur la plaque. Le masque consiste alors en une couche de chrome, opaque au rayonnement utilisé pour l'exposition de la résine, déposée sur un substrat transparent en quartz. La diffraction de Fraunhofer obtenue en utilisant une fente unique (figure I.19) montre le premier problème rencontré : lorsque la taille de la fente diminue, la modulation diminue elle aussi. De plus, l'étendue de la raie centrale diffractée s'élargit.

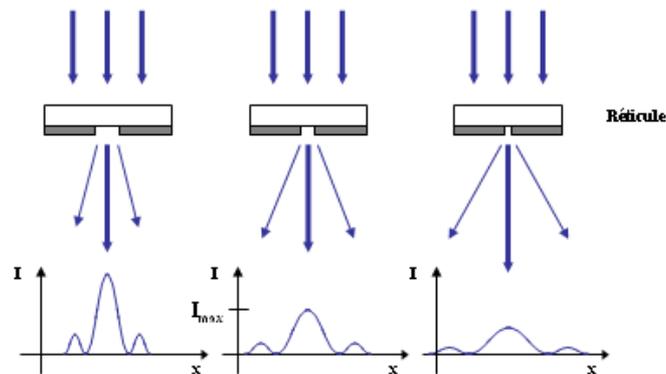


Figure I.19 : Intensité lumineuse dans le plan focal image obtenu par diffraction de Fraunhofer d'une tranchee avec des dimensions $d_1 > d_2 > d_3$

Lorsqu'on passe à la diffraction d'un réseau de fentes (figure I.20), le nombre d'ordres d'interférences que la lentille est capable de capter devient crucial : avec une taille de lentille grandissante, équivalent à une ouverture numérique plus grande, un nombre plus important d'ordres pourront être captés par la lentille. L'image transmise par le système optique ressemblera alors de plus en plus à l'image théorique désirée.

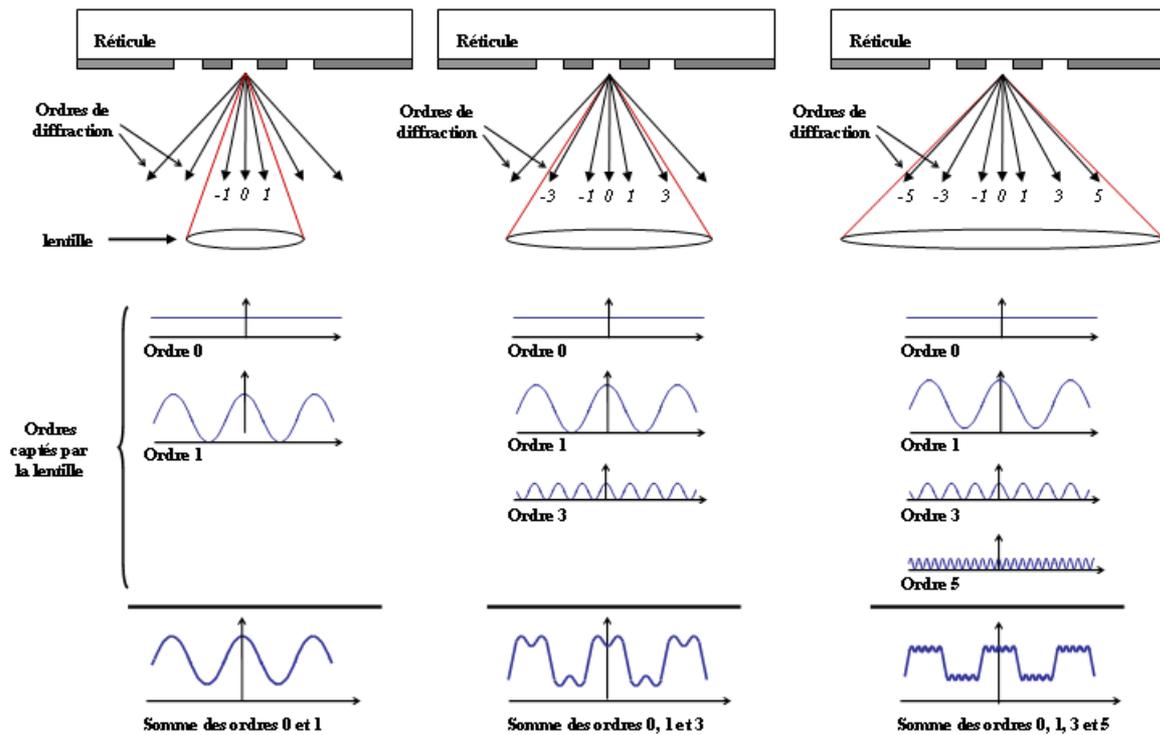


Figure I.20 : Schématisation de l'intensité lumineuse dans le plan focal image obtenue par diffraction d'un réseau en utilisant des lentilles de projection avec des ouvertures numériques $NA_1 < NA_2 < NA_3$

Le profil d'intensité lumineuse tel qu'il est vu par la résine dans le plan focal de la plaque est appelé image aérienne.

I.2.4. Amélioration de l'image aérienne [18]

I.2.4.1. RET / OPC / PSM

Lors de la discussion de l'amélioration de la résolution se basant sur la formule I.5, nous avons omis de considérer le facteur k_1 comme une possibilité de variable pouvant influencer la résolution. Comme abordé précédemment, ce facteur dépend du procédé et plus particulièrement du masque, des conditions d'illumination et de la résine. Les techniques qui consistent à améliorer l'image obtenue dans la résine en corrigeant le masque sont appelées "Reticle Enhancement Techniques" (RET). Les motifs définis sur le masque ressortent modifiés sous forme d'image en trois dimensions sur la résine du fait de la diffraction de la lumière. La correction de proximité optique ("Optical Proximity Correction" ou OPC) consiste à assister les motifs conçus sur le réticule par des petits motifs. Ceux-ci diffractent également la lumière et par un placement judicieux vont améliorer l'image obtenue (figure I.21). Cette technique est largement utilisée dans l'environnement de production à grande échelle mais n'est pas adaptée à l'étude de nouvelles résines. En effet, l'OPC est appliquée dès la conception du réticule mais nécessite des ajustements : le réticule est utilisé pour imprimer des lignes et, en fonction du résultat, l'OPC pourra être améliorée sur la génération suivante de masque. L'image obtenue dépend fortement de la résine et le réticule ainsi optimisé l'est uniquement pour une application et une résine.

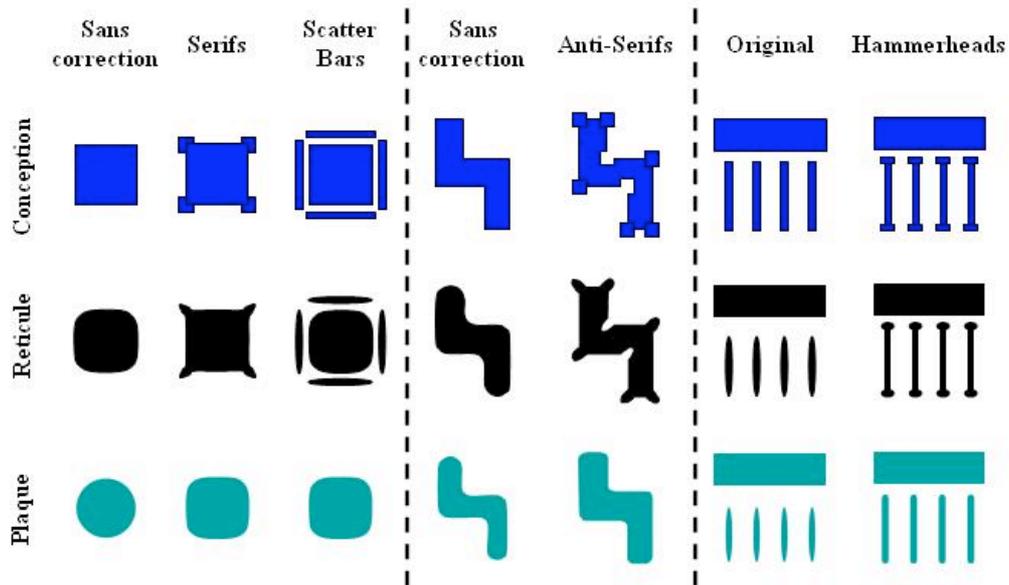


Figure I.21 : Illustration des dispositifs servant à la correction de proximité optique et leur influence sur les motifs obtenus par lithographie

Une des limitations des réticules classiques, c'est-à-dire binaires, est le faible contraste comme défini par l'équation I.8 :

$$C = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} \quad \text{Equation I.8}$$

avec I_{\max} et I_{\min} les intensités maximales et minimales observées sur le plan d'incidence.

Pour augmenter le contraste, l'idéal serait d'avoir une intensité minimale nulle ($C=1$). Ceci peut être réalisé en jouant sur la phase de l'onde électromagnétique transmise. Les masques dits PSM ("Phase Shift Mask", masque à décalage de phase) introduisent un changement de phase de 180° entre deux rayons transmis, tout en gardant une amplitude égale. La différence de l'image aérienne obtenue avec un masque binaire et un PSM, ainsi que l'image qui est imprimée dans la résine (figures I.22 et I.23).

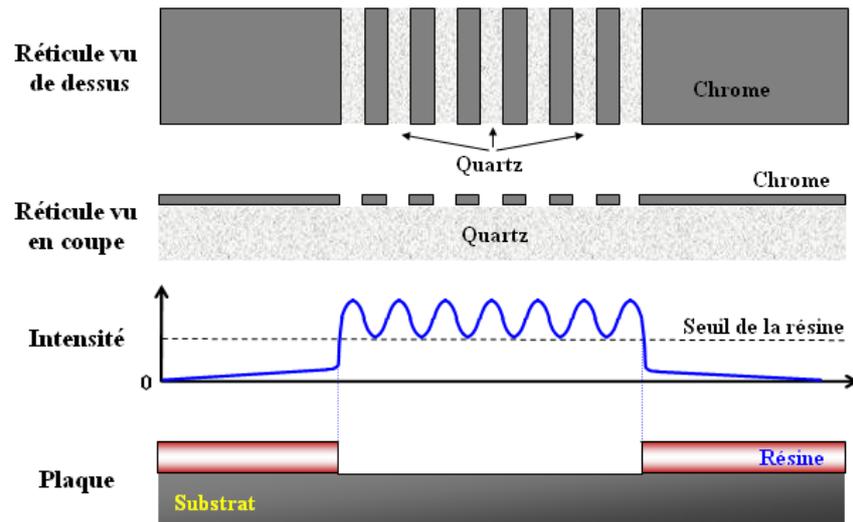


Figure I.22 : Illustration de l'image aérienne et des motifs imprimés dans la résine pour un masque binaire avec une résine à seuil

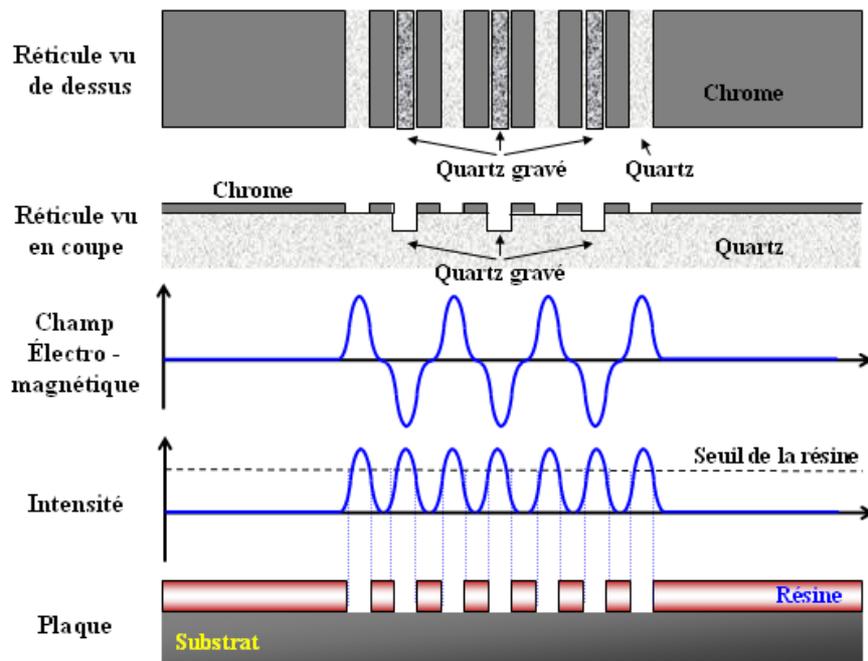


Figure I.23 : Illustration de l'image aérienne et des motifs imprimés dans la résine pour un masque PSM avec une résine à seuil

Pour faciliter la compréhension, nous utilisons ici le modèle d'une résine à seuil qui est proche du fonctionnement des résines à amplification chimique réelles : au-delà d'une énergie donnée, la résine subit les modifications nécessaires pour obtenir le changement en propriétés de dissolution. Cette notion de seuil sera abordée dans la deuxième partie de ce chapitre, l'approche complète des résines sera abordée dans le chapitre II.

La modification des conditions d'illumination influence également la qualité des motifs de résine. Les modes d'illumination les plus communs sont les petits, moyens et grands facteurs de cohérence ainsi que l'illumination en dipôle, en quadripôle et annulaire.

I.2.4.2. Le facteur de cohérence

Pour une source et une pupille circulaire, le facteur de cohérence σ est défini comme le rapport entre la taille de l'image source et la taille de la pupille. A cause des propriétés de transformation en série de Fourier des lentilles, l'énergie transmise à travers le réticule forme une distribution dans le plan focal de la pupille, proportionnelle au spectre du masque. Les composantes de basse fréquence spatiale sont transmises près du centre de la pupille, alors que les composantes à haute fréquence spatiale sont transmises à la périphérie de la lentille (cf. figure I.20). Les très hautes fréquences spatiales sont éliminées car elles passent en dehors de la pupille. L'utilisation d'une source lumineuse partiellement cohérente permet d'une part d'avoir des rayons lumineux qui n'interfèrent pas entre eux ; d'autre part, elle permet de capter des ordres supérieurs de diffraction et ainsi améliorer la résolution. De manière pratique, si $\sigma > 1$ (lumière non cohérente) on sur-éclaire la pupille et on perd de la lumière. A l'opposée, si σ est proche de zéro, on perd en intensité lumineuse de la source ce qui n'est pas acceptable : pour une dose donnée, une exposition sera plus longue et l'outil d'exposition moins rentable. A ceci s'ajoute des problèmes d'OPC pour les faibles σ et d'éclairage uniforme parasite ("flare") pour les σ élevés. Le choix de la valeur du facteur de cohérence se fait vis-à-vis des motifs denses ou isolés que l'on souhaite obtenir. Dans le cas général d'un compromis, la valeur de σ est aux alentours de 0,6.

Pour augmenter encore le nombre d'ordres diffractés et ainsi améliorer la résolution, on peut procéder à l'illumination hors axe (OAI, "Off Axis Illumination") du masque, comme illustré sur la figure I.24.

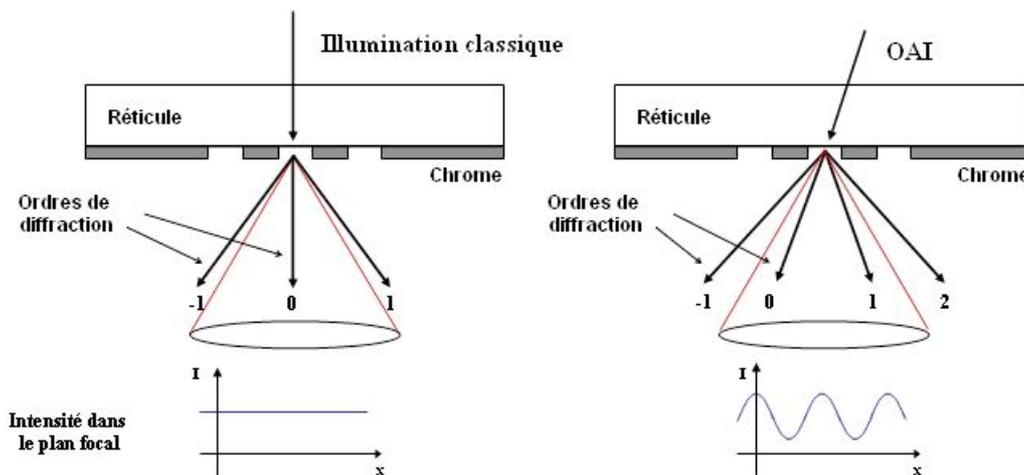


Figure I.24 : Comparaison de l'illumination classique et hors axe

Parmi les illuminations hors axe utilisées en photolithographie, on peut noter l'illumination annulaire, en dipôle et en quadripôle (figure I.25). Elles permettent toutes d'augmenter la profondeur de champ et la résolution. L'illumination de type dipôle permet la réalisation de motifs unidirectionnels et de direction orthogonale à celle du dipôle avec une amélioration de la résolution. Les motifs à réaliser étant rarement à une seule dimension, une illumination quadripolaire est

envisageable mais donne de moins bons résultats en terme de contraste, en particulier pour les motifs isolés. De plus, cette configuration reste à symétrie radiale et l'illumination annulaire est ainsi souvent préférée en production.

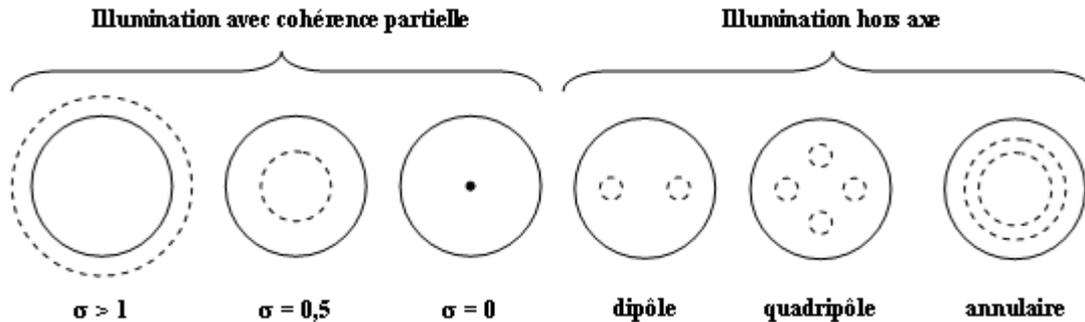


Figure I.25 : Illustration des différents modes d'illumination utilisés pour la lithographie

I.2.5. Interactions lumière / résine

Nous avons vu précédemment comment les optiques de projection, limitées par les phénomènes de diffraction, modifiaient l'image des motifs sur le masque que l'on souhaite reproduire dans la couche de résine. Les techniques de RET, qui consistent à considérer la forme des motifs que l'on désire obtenir, et par conséquent, à modifier l'allure des motifs sur le masque en anticipant la diffraction, permettent d'améliorer l'image en deux dimensions sur la plaque. La résine doit cependant transformer l'image aérienne en deux dimensions en des motifs en trois dimensions.

I.2.5.1. Dissolution de la résine

Le profil de l'énergie déposée dans la résine est donné par l'image aérienne et celle-ci ne correspond pas à une fonction binaire comme définie sur le réticule. Dans le cas simple où l'on souhaite reproduire une tranchée, l'exemple de la figure I.26 montre que les bords de l'espace que l'on veut réaliser ne sont pas clairement définis. Le résultat de cette absence de délimitation nette peut être l'obtention d'une pente sur les flancs des motifs réalisés après développement.

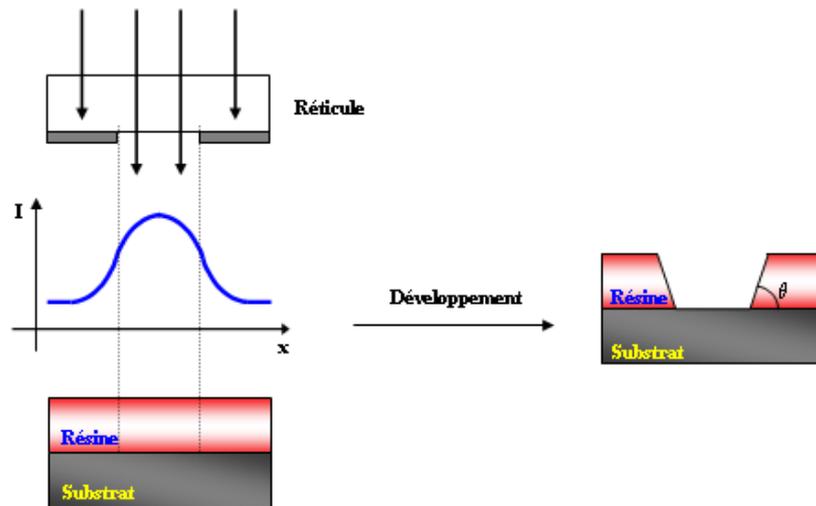


Figure I.26 : Illustration de l'interaction de la lumière avec la résine lors de l'insolation d'une tranchée

Pour des raisons de procédé, les motifs que l'on désire réaliser doivent être les plus verticaux possibles. Ceci est particulièrement vrai pour l'implantation ionique, pour laquelle la verticalité des flancs permet d'avoir une nette coupure entre les zones modifiées par l'apport d'ions et les zones intactes protégées par la résine.

L'origine de la forme trapézoïdale des motifs est liée aux caractéristiques de dissolution de la résine. En effet, dans le cas idéal d'une résine à seuil, c'est-à-dire une résine pour laquelle il faut dépasser un seuil d'énergie pour obtenir le changement des propriétés de dissolution, la courbe de contraste est donnée par la figure I.27.a et dans ce cas les motifs seront verticaux.

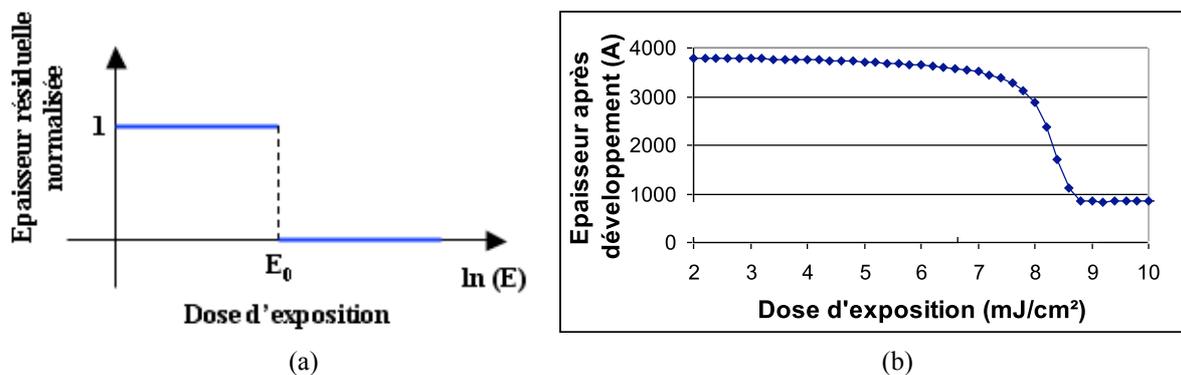


Figure I.27 : Courbe de contraste pour une résine à seuil (a) et pour une résine réelle (b)

Dans le cas réel d'une résine, la courbe de contraste présente une pente plus ou moins accentuée. Dans ce cas, la forme des motifs obtenus après lithographie et développement est une convolution de la courbe de contraste et de l'image aérienne comme illustré sur la figure I.28.

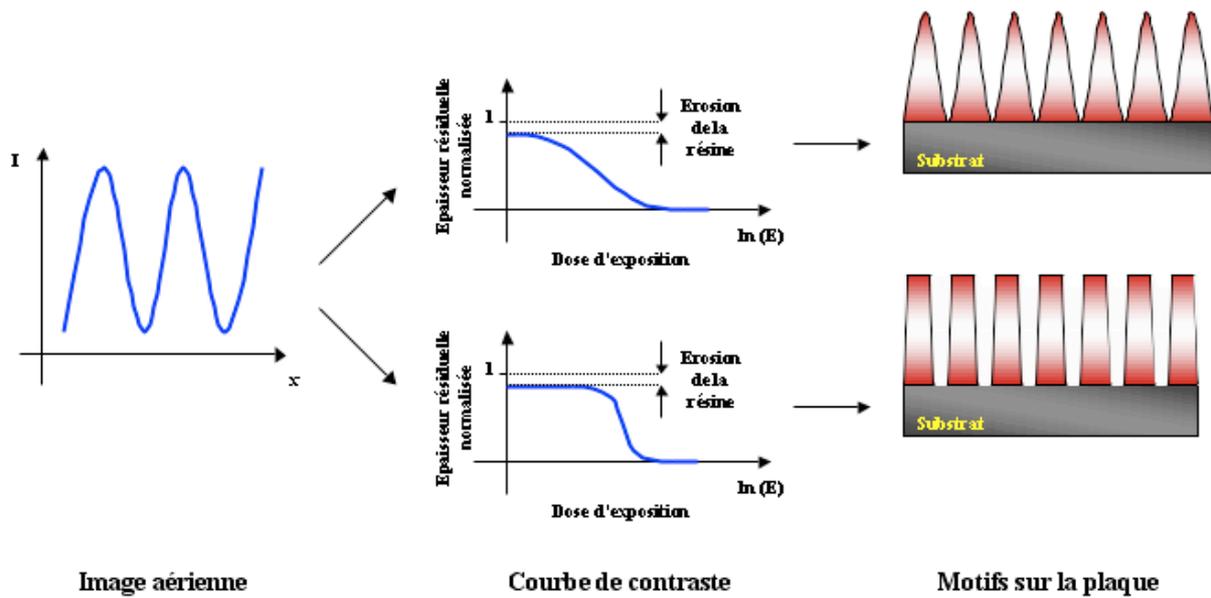


Figure I.28 : Motifs de résine sur plaque, résultat de la convolution de l'image aérienne avec la courbe de contraste

Pour la fabrication de motifs denses, la résine doit être synthétisée et formulée de manière à ce que la courbe de contraste ait un saut de dissolution le plus court possible.

1.2.5.2. Autres paramètres influençant la forme des motifs

De manière générale, tous les paramètres du procédé lithographique peuvent avoir des conséquences sur l'aspect des motifs réalisés. Ceux qui sont directement liés à l'interaction de la résine avec la lumière sont le focus, l'absorbance et la dose d'exposition.

1.2.5.2.a. Le focus

La profondeur de champ définie par l'équation I.7 correspond à la hauteur maximale pour laquelle la différence de chemin optique, entre le rayon central d'ordre zéro et le rayon d'ordre maximal capté par la lentille, est de $\lambda/4$. En pratique, la DOF est la latitude en profondeur de champ dont on dispose pour obtenir des motifs selon les spécifications requises par les étapes post lithographiques. En effet, la défocalisation par rapport au point focal provoque une déformation des motifs obtenus comme illustré sur la figure I.29.

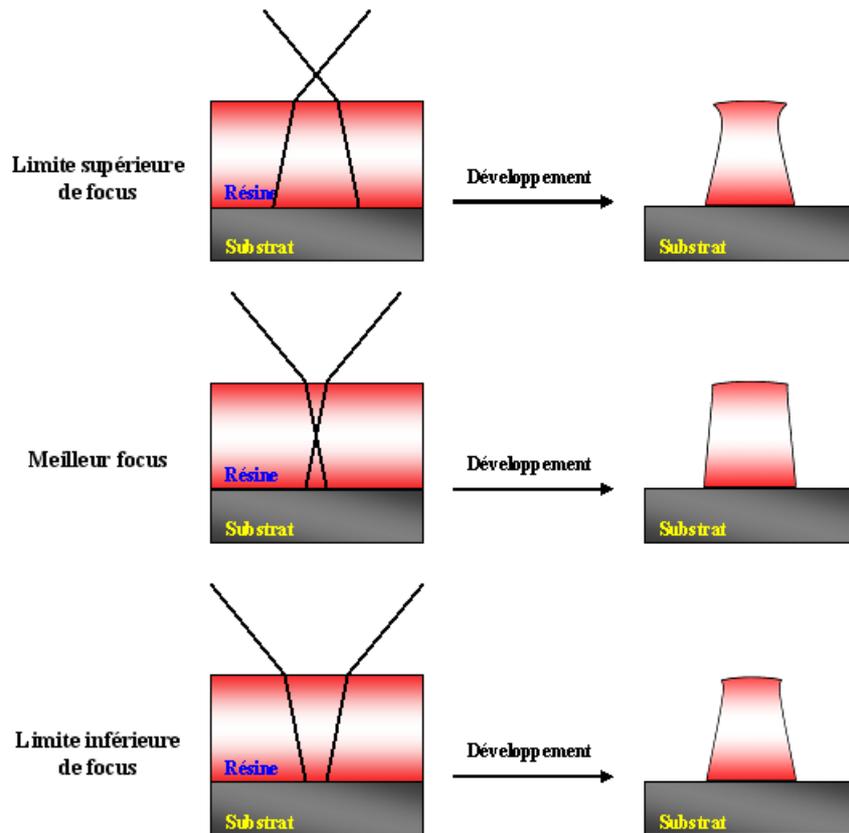


Figure I.29 : Déformation des motifs lors de la défocalisation de l'image

1.2.5.2.b. La dose d'exposition

La dose d'exposition optimale correspond à la dose nécessaire pour imprimer des motifs à la taille prévue par le masque. Si cette dose est plus grande, on surexpose la résine et dans le cas opposé où la dose est trop faible, on sous-expose la résine. La différence de dose par rapport à la dose normale provoque un surplus ou un manque de catalyseur dans la résine. Ainsi les motifs auront une dimension différente de la dimension désirée comme l'illustre la figure I.30.

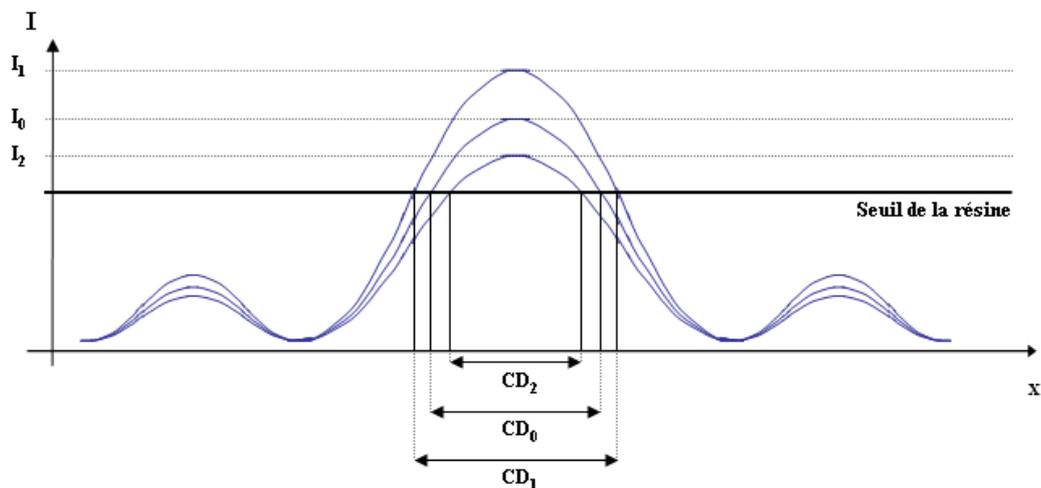


Figure I.30 : Variation de la dimension de la ligne en fonction de l'intensité lumineuse pour une résine à seuil pour $I_1 > I_0 > I_2$

I.2.5.2.c. Fenêtre de procédé

La dose et le focus influencent tous deux la dimension des lignes que l'on souhaite imprimer dans la résine. Mais ces deux paramètres peuvent légèrement varier de manière incontrôlée, par exemple si la couche de résine n'est pas parfaitement plane ou si la puissance du laser fluctue. Dans ce cas, toutes les lignes ne seront pas de dimension identique au sein d'une même puce. On définit la fenêtre de procédé comme la latitude en dose et en focus que l'on peut se permettre pour ne pas influencer les caractéristiques du circuit final. En général, on autorise une variation de 10 % dans la dimension finale du motif imprimé (figure I.31). La marge en dose par rapport à la dose optimum respectant cette variation est appelée latitude en dose ("Exposure Latitude" ou EL)

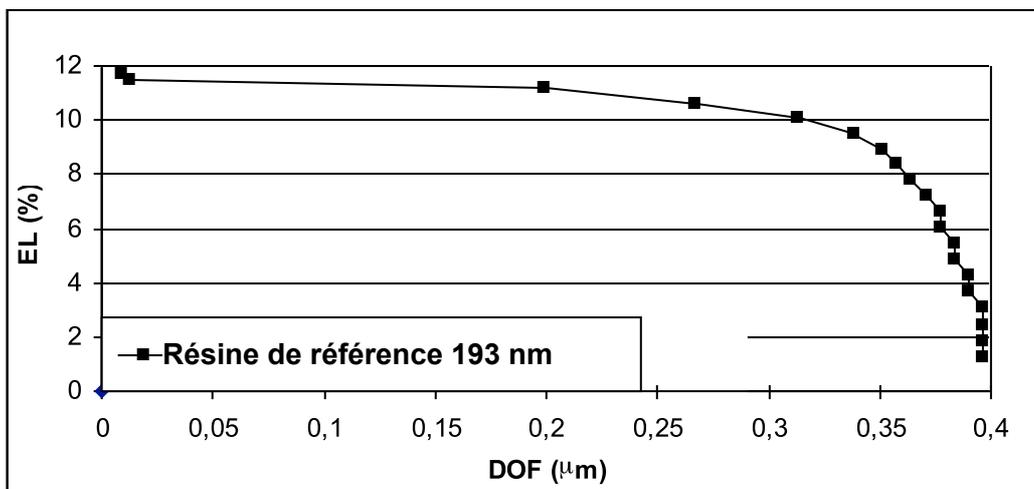


Figure I.31 : Exemple de fenêtre de procédé pour des lignes denses de 90 nm avec une résine de référence

I.2.6. Lithographie par immersion

Malgré toutes les techniques qui peuvent améliorer l'image et augmenter la résolution, le changement de la longueur d'onde semble inévitable pour pouvoir suivre le rythme dicté par la loi de Moore. La réduction prévue de la longueur d'onde utilisée en lithographie de 193 à 157 nm, a été largement étudiée en vue de son application. L'industrie de la microélectronique a cependant choisi de prolonger la durée de vie de la technologie 193 nm et a joué sur l'indice du milieu de propagation en remplaçant l'air ($n_{\text{air}} = 1$) par de l'eau ($n_{\text{eau}} = 1,44$). En se basant sur l'équation I.5, la longueur d'onde équivalente est de 134 nm. De plus, l'introduction d'eau entre la plaque et la lentille permet de capter des ordres de diffraction qui dans l'air serait en réflexion totale à l'interface lentille/air.

Si ce passage a permis de garder les sources lumineuses, l'utilisation d'eau en contact avec la résine engendre de nouveaux problèmes. En particulier, l'eau doit être maintenue entre la lentille et la plaque qui sont en mouvement lors de l'exposition. Des gouttes résiduelles peuvent rester dans le sillon de passage de la zone exposée et engendrer des défauts. A ceci s'ajoute que certains composants des résines sont solubles dans l'eau et que leur redéposition sur la lentille de projection peut être contaminante. C'est pourquoi une couche supplémentaire est ajoutée à l'empilement déjà existant qui, simultanément, réduit la tension de surface et isole la résine de l'eau.

I.2.7. Interférométrie

L'utilisation d'un interféromètre présente de nombreux avantages pour l'étude des résines photolithographiques. En effet, les outils (scanners) qui permettent d'étudier les résines en lithographie par immersion sont très chers et peu disponibles pour des études en amont des résines. L'interférométrie utilise un montage simple, permettant de réaliser des lignes denses sur de grands champs d'exposition. De plus, la profondeur de champ est très grande due à un large espace dans lequel les franges d'interférences sont obtenues. Le montage utilisé au cours de ces travaux pour l'étude des résines (figure I.32) est un interféromètre à réseaux inspiré du montage réalisé par A. Yen [19].

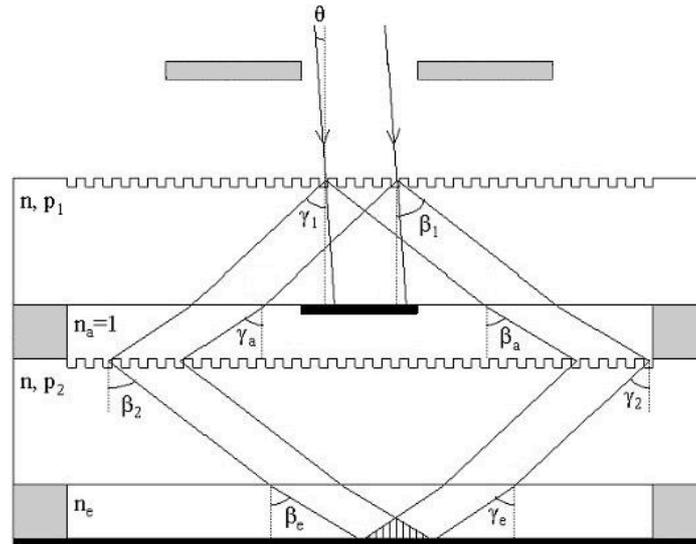


Figure I.32 : Schéma de l'interféromètre à deux réseaux construit par A. Yen [19]

Il utilise une surface absorbante au centre de la face inférieure du premier niveau de réseau pour bloquer l'ordre 0 de diffraction qui ne participe pas à la formation de l'image.

Le montage utilisé durant cette thèse diffère du système de Yen car il n'utilise pas deux réseaux infinis mais trois réseaux de taille réduite (de l'ordre du millimètre), interchangeables pour adresser différentes tailles sur la plaque. Le pas théorique des motifs obtenus est donné par :

$$P = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right)^{-1} \quad \text{Equation I.9}$$

avec P_1 et P_2 les pas respectifs du premier et du second réseau.

Dans ce cas, la dimension de la ligne imprimée est :

$$CD = \frac{P}{2} \quad \text{Equation I.10}$$

L'augmentation de la profondeur de champ en mode immersion vient de l'augmentation de l'angle γ_e (eau) quand l'indice n change. Les réseaux de diffraction sont faciles à obtenir et à fabriquer et sont remplaçables en cas de contamination lors de l'exposition des résines.

Cependant, malgré la facilité du montage, certaines faiblesses résident dans l'approche expérimentale de la construction : les réseaux ainsi que le chemin optique nécessitent un réglage fin. La source laser, en terme d'uniformité du faisceau et de stabilité en puissance, est à l'origine de résultats lithographiques variables. Néanmoins, l'interférométrie permet d'étudier la résolution ultime des résines.

I.2.8. Autres types de lithographie – Next Generation Lithography (NGL)

En parallèle de la lithographie par immersion 193 nm, de nouvelles voies sont explorées pour se conformer aux besoins de l'industrie lithographique du futur. L'utilisation d'eau permettra d'étendre la durée de vie de la longueur d'onde actuelle jusqu'au nœud 32 nm mais, au-delà, l'ouverture numérique des lentilles sera insuffisante. Plusieurs techniques de lithographie sont donc envisagées pour la suite.

I.2.8.1. La lithographie en immersion en utilisant des liquides à forts indices

Actuellement en cours de développement, la seconde génération de liquides est basée sur des molécules organiques cycliques saturées. Avec un indice de l'ordre de 1,65, la longueur d'onde équivalente est de 118 nm. Leur utilisation pose des problèmes liés à la mise en contact de molécules organiques avec la résine, mais aussi avec l'air ambiant et les personnes amenées à travailler en salle blanche. De plus, l'interaction des liquides avec l'oxygène et le rayonnement à 193 nm provoque leur dégradation et ils deviennent opaques. Ce vieillissement nécessite un recyclage et une purification encore insuffisant dans le cas des liquides à forts indices [20].

La troisième génération de liquides, avec des indices encore plus élevés, nécessitera en plus le développement de nouveaux matériaux pour les lentilles, et des résines avec des indices élevés pour ne pas se placer en réflexion totale aux interfaces lentille / liquide et liquide / résine. La lithographie par immersion dans des liquides à forts indices permettra sans doute d'atteindre des résolutions de 22 nm mais au-delà, les contraintes liées à tous les matériaux deviendront trop importantes [21].

La lithographie par immersion nécessite l'utilisation d'une couche supplémentaire, appelée "top coat", apposée sur la surface, pour isoler la couche de résine du liquide d'immersion. Le top coat a un double emploi : il empêche le liquide de pénétrer dans la résine mais il évite aussi que des espèces solubles se dissolvent et se redéposent ensuite sur les optiques d'insolation.

I.2.8.2. La lithographie Extrême UV (EUV)

La lithographie EUV utilise une source à 13,5 nm. A cette longueur d'onde, l'air est absorbant et il devient indispensable de travailler sous vide. De même, l'utilisation d'optiques en transmission est impossible car il n'existe pas de matériaux transparents à 13,5 nm. Les optiques sont donc des miroirs multicouches ayant une réflectivité théorique maximale de 70 %. Il y a alors une perte d'intensité lumineuse de 30 % à chaque réflexion. A ce problème s'ajoute que l'énergie d'un photon à cette

longueur d'onde est de 91,8 eV: à dose d'exposition constante, il faut 14 fois moins de photons pour obtenir une image dans la résine. Ceci pose un problème pour l'amplification chimique.

Le fait de travailler sous vide est un handicap supplémentaire : il entraîne un dégazage des résines lors de l'exposition et une contamination des miroirs qui perdent en réflectivité. De plus, les cycles de baisse en pression sont longs et l'outil d'exposition est immobilisé pendant ce temps. Ainsi le nombre de plaques que l'on peut passer par heure ("throughput") diminue, et le coût lié à la fabrication augmente en conséquence.

Actuellement, les problèmes majeurs liés au développement de l'EUV sont la puissance insuffisante des sources disponibles, la résolution et la rugosité des résines après exposition ainsi que la contamination des optiques. Malgré l'existence de prototypes d'outils d'exposition, l'introduction de ce type de lithographie dans un environnement industriel ne devrait pas se faire avant le nœud 22 nm.

1.2.8.3. Le nanoimprint

Le nanoimprint consiste à mettre en contact la matière avec un moule et la mettre en forme par pressage. Il se divise en deux branches d'approche similaire mais qui emploient des matériaux différents pour l'impression : le nanoimprint thermique, ou "hot embossing", utilise des polymères qui sont moulés à l'état fondu avant d'être refroidis et démoulés. L'UV-"Nano Imprint Lithography" (UV-NIL) consiste à presser un matériau à faible poids moléculaire et à le réticuler par exposition UV avant le démoulage.

Dans les deux cas, le problème majeur de ces techniques est lié à la mise en contact du moule avec le polymère : la matière qui adhère au moule peut générer des défauts lors des impressions suivantes. Des couches antiadhésives, qui limitent ces défauts, sont en cours d'étude, mais leur durée de vie reste limitée.

Cependant, cette technique est très attractive car peu coûteuse et elle peut atteindre des résolutions de l'ordre de l'Angström. De plus, le nanoimprint permet la réalisation de motifs en trois dimensions, contrairement à la lithographie classique.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons abordé les généralités concernant le procédé de lithographie étendu à la gravure. A travers cette partie, nous avons évoqué l'importance des résines utilisées lors des différentes étapes. Les propriétés requises par les résines destinées à la lithographie optique ainsi que leur composition chimique sont développées dans le chapitre II.

Bibliographie Chapitre I

- [1] G. E. Moore, "Cramming More Components Onto Integrated Circuits", *Electronics*, Vol. 38, 1, p. 114, 1965
- [2] International Technology Roadmap For Semiconductors, "Lithography", 2006 update
- [3] T. Skotnicki *et al.*, "Transistor MOS et sa Technologie de Fabrication", *Technique de l'ingénieur*, E 2 430
- [4] L. F. Thompson, C. Grant Willson, M. J. Bowden, "Introduction to Microlithography", Chapitre 4, Second Edition, ACS, 1994
- [5] P. Rai-Choudhury *et al.*, "Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication. Volume 1: Microlithography", SPIE Optical Engineering Press, 1997
- [6] L. Shon-Roy *et al.*, A. Wiesnoski, R. Zorich, Chapitre 6, "Advanced Semiconductor Fabrication Handbook", Integrated Circuit Engineering Corporation (ICE) Press, 1998
- [7] R. Dammel *et al.*, "Adhesion of Resist to a Surface Coated With HMDS, Diazonaphthoquinone-based Resists", SPIE Press, 1993
- [8] B. Mortini, "Etude des Résines Photolithographiques Positives 193 nm à Amplification Chimique et Mise au Point de Leurs Conditions de Procédé", Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble 1, 2001
- [9] A. Jouve, "Limitations des Résines à Amplification Chimique Destinées à la Réalisation du Noeud Technologique 32 nm", Thèse de doctorat, Institut national Polytechnique de Grenoble, 2006
- [10] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, "Principles of Plasma Discharges and Materials Processing", Wiley, New York, 1994
- [11] H. F. Winters *et al.*, "Surface Processes in Plasma-Assisted Etching Environments", *J. Vac. Sci. Technol. B* 1, 469, 1983
- [12] J. A. Mucha *et al.*, "Introduction to Microlithography", Second Edition, ACS, Chapitre 5, 1994
- [13] J. W. Coburn *et al.*, "Ion- and Electron-Assisted Gas Phase Surface Chemistry. An Important Effect in Plasma Etching", *J. Appl. Phys.*, Vol. 50, pp. 3189-3196 (1979)
- [14] J. W. Coburn *et al.*, "Plasma Etching, A discussion of Mechanisms", *J. Vac. Sci. Technol.* 16, 391 (1979)
- [15] B. W. Smith *et al.*, "Microlithography: Science and Technology", edition Marcel Dekker, NY, Chapitre 3, 171-270, 1998
- [16] H. J. Levinson, W. H. Arnold, "Optical Lithography", SPIE Optical Engineering Press, Chapitre 1, 1997
- [17] C. A. Mack, "Microlithography World", 17-18 et 25-27, avril/mai/juin et octobre/novembre/december, 1993
- [18] A. Kwok-Kit Wong, "Resolution Enhancement Techniques", SPIE Optical Engineering press, 2001
- [19] A. Yen, "Fabrication of Large-Area 100 nm Period Gratings Using Achromatic Holographic Lithography", Thèse de doctorat, Massachusetts Institute of Technology, 1991

- [20] R. Frensh *et al.*, “Second Generation Fluids for 193 nm Immersion Lithography”, Proc. of SPIE, vol. 6154, n°15. , 2006
- [21] P. Zimmerman *et al.*, “Status of High-Index Materials for Generation-Three 193nm Immersion Lithography”, J. Photopolym. Sci. Technol., vol. 20,p. 643, 2007

Chapitre II : Les résines pour la photolithographie

Chapitre II : Les résines pour la photolithographie

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, le système de projection optique reproduit une image plus ou moins fidèle du masque dans le plan focal de la pupille. Pour transformer cette image aérienne virtuelle en une image physique, l'industrie de la microélectronique utilise une couche mince de résine étalée sur les plaques en silicium. Les enjeux des résines sont d'une part de devoir servir de masque lors des étapes de gravure ou d'implantation et d'autre part, d'être une image fidèle en trois dimensions du masque en deux dimensions. Cette capacité est assurée dans les résines par un changement photo-induit des propriétés de dissolution.

II.1. Tonalité des résines

Parmi les résines photolithographiques, on distingue deux types de tonalités : les résines positives et les résines négatives. Elles se basent sur un comportement opposé lorsqu'elles sont soumises à un rayonnement lumineux lors de l'étape d'exposition : dans le cas des résines positives, l'exposition entraîne des modifications chimiques locales qui augmentent la solubilité des zones illuminées dans le développeur aqueux basique. Au contraire, dans le cas des résines négatives, les modifications chimiques de la résine entraînent une baisse de la solubilité dans les zones irradiées (figure II.1).

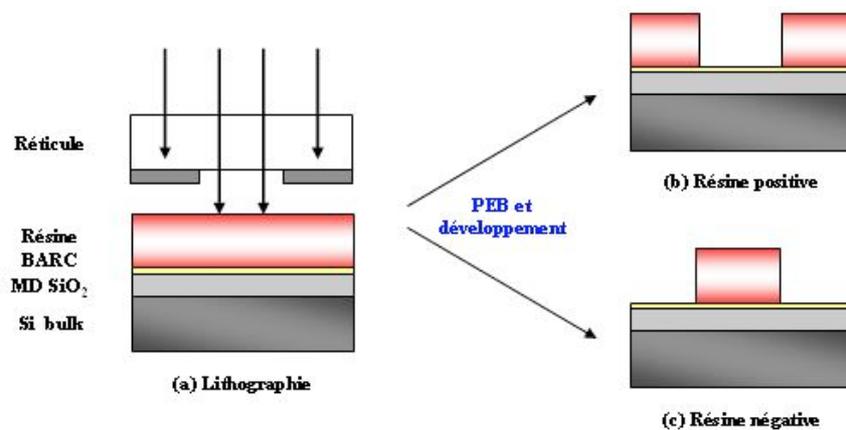


Figure II.1 : Illustration des motifs obtenus pour des résines de tonalité positive et négative à partir du même réticule

La lithographie de résines négatives et positives est fondamentalement différente [1] en deux points : pour une illumination partiellement cohérente, des motifs complémentaires sur le masque ne donnent pas des images complémentaires dans la résine. Ceci est particulièrement vrai quand on s'intéresse à la réalisation de plots ou de trous (contacts électriques). Le second point concerne la non uniformité de l'exposition : des lignes denses et isolées ne sont pas imprimées à la même côte quand elles sont réalisées simultanément [2]. Ce biais est dû à la nature des lentilles limitées par la diffraction : l'image d'une ligne isolée est plus large que l'image d'une ligne dense alors que les images d'un espace isolé et d'un espace dense sont très similaires. Intrinsèquement, une résine négative, qui utilise des espaces sur le masque pour imprimer des lignes, est préférable pour réduire le biais entre les

lignes isolées et denses d'une même puce, mais également de puces à puces sur une même plaque [3]. La correction de proximité optique se trouve donc facilitée quand on utilise une résine négative [4]. De manière plus générale, il existe une tonalité optimale pour un type de motif que l'on désire réaliser. Mais cet optimum ne prend en compte que l'image aérienne, qui peut ne pas être le paramètre le plus important.

Le tableau II.1 récapitule quelle résine utiliser de préférence quand le seul critère de sélection est celui de la qualité de l'image aérienne lors de la défocalisation.

Motif sur le masque	Résine préférentielle	Motif imprimé
Ligne isolée	Positive	Ligne isolée
Ligne dense ($>0,55 \lambda/NA$)	Positive	Ligne dense
Ligne dense ($<0,55 \lambda/NA$)	Négative	Ligne dense
Espace isolé ($>0,6 \lambda/NA$)	Positive	Espace isolé
Espace isolé ($<0,6 \lambda/NA$)	Négative	Ligne isolée
Plot	Positive	Plot
Contact ($>\lambda/NA$)	Positive	Contact
Contact ($<\lambda/NA$)	Négative	Plot

Tableau II.1 : Choix préférentiel de la résine en fonction du motif sur le masque et du motif imprimé dans la résine en considérant l'image aérienne durant la défocalisation pour $\sigma = 0,5$ [2]

Notons dans le tableau II.1 qu'il n'y a pas de motif sur le masque pour lequel une résine négative serait avantageuse et qui produirait des contacts. Ceci est confirmé par la faible fenêtre de procédé, qui combine la latitude en dose et en profondeur de champ, d'une telle lithographie.

Un atout supplémentaire des résines négatives est leur comportement vis-à-vis de la contamination par l'air ambiant : la contamination du dessus de la plaque ne va pas créer une couche qui bloquerait le développement (cf. figure I.8). Il y aura simplement une perte d'épaisseur supplémentaire, mais les motifs se trouvant sous le film contaminé seront révélés par le développeur.

Avec le développement des masques PSM un autre avantage des résines négatives est apparu : sur le masque il y a des emplacements de changement d'épaisseur de quartz (cf. figure I.23) qui induisent le changement de phase de l'onde électromagnétique. Ceux-ci provoquent l'impression de motifs supplémentaires correspondant aux pourtours de la zone de déphasage. Pour les résines négatives, ces zones de changement se trouvent sous le chrome et ne provoquent pas de défaut lors de la lithographie.

II.2. Résistance à la gravure

La résistance à la gravure est le second paramètre clé des résines pour la photolithographie. Dans la mesure où la résine sert de masque de transfert à une étape de gravure, elle doit résister à une attaque plasma suffisamment longtemps pour permettre le transfert dans le silicium, ou dans le masque dur, des motifs. L'épaisseur de résine que l'on doit avoir pour permettre cette étape est limitée par deux paramètres :

- si le facteur de forme devient trop important, les motifs risquent de tomber lors du développement ;
- si l'épaisseur devient trop importante, la profondeur de champ diminue et entraîne la distorsion des motifs qui sont en dehors du focus idéal.

De nombreuses études ont essayé de relier la résistance à la gravure des résines à leur composition chimique ainsi qu'à leur architecture.

Le paramètre d'Ohnishi [5] fut le premier critère pour modéliser la résistance à la gravure. Cependant, il ne prend pas en compte les insaturations qui peuvent se trouver dans la résine, ni la structure du polymère.

$$\text{Vitesse de gravure} \propto \frac{N_T}{N_C - N_O}$$

avec N_T , nombre total d'atomes dans la résine, N_C , nombre d'atomes de carbone et N_O nombre d'atomes d'oxygène.

Le "Ring Parameter", ou paramètre de Kunz [6], intègre la structure des résines en accentuant les atomes de carbone se trouvant dans des cycles. Cette considération a été faite à partir de la chimie des polymères utilisés dans les résines comme nous le verrons dans la partie II.4.2.

$$\text{Vitesse de gravure} \propto \frac{M_{CR}}{M_{TOT}}$$

Equation II.2

avec M_{CR} la masse des atomes de carbone dans des cycles et M_{TOT} la masse totale.

Ces paramètres ont ensuite été modifiés pour s'adapter aux nouvelles chimies des résines ainsi qu'au rôle spécifique de certaines liaisons chimiques.

L'IERF ("Index for Etch Resistance of Fluoropolymers") incorpore la quantité de fluor dans la résine dans le paramètre d'Ohnishi [7] :

$$\text{Vitesse de gravure} \propto \frac{N_T}{N_C - N_O - N_F}$$

Equation II.3

L'ISP ("Incremental Structure Parameter") ne considère plus les atomes mais les liaisons chimiques existantes [8] :

$$\text{Vitesse de gravure} \propto N_{X-H}Q_1 + \frac{(N_{C-C})^2}{N_C}Q_2 + N_{C-O}Q_3 + N_{C-N}Q_4$$

Equation II.4

avec N_{X-H} le nombre de liaisons avec des atomes d'hydrogène, N_{C-C} le nombre de liaisons carbone – carbone, N_{C-O} le nombre de liaisons carbone – oxygène et N_{C-N} le nombre de liaisons carbone – azote. Les facteurs Q_1 , Q_2 , Q_3 et Q_4 sont des facteurs de pondération.

Tous ces paramètres peuvent donner une indication sur la vitesse de gravure mais restent incomplets car ils n'intègrent pas la chimie de gravure. Les exceptions à ces règles sont nombreuses, en particulier, ces dernières n'expliquent pas la meilleure résistance à la gravure de certains polymères acryliques vis-à-vis de leurs équivalents méthacryliques.

II.3. Historique des résines pour la photolithographie

Avec l'invention de la photographie par Nicéphore Niepce vers 1824, les matériaux pouvant servir pour reproduire des images ont beaucoup évolué. Dès 1826, Niepce transfère ses photographies réalisées à partir de Bitume de Judée, un hydrocarbure qui réticule lors de l'exposition à la lumière, dans de la pierre, du cuivre et de l'étain. Les films photosensibles qui ont ensuite été développés à base de protéines et de sels de chrome n'avaient pas de résistance à la gravure à l'acide fluorhydrique nécessaire et il a fallu chercher de nouveaux matériaux.

II.3.1. Les résines non amplifiées

Les grandes étapes du développement des résines pour la lithographie optique ont été la découverte du premier photopolymère par Louis Minsk pour Eastman Kodak [9] : le poly(vinyl cinnamate) (figure II.2).

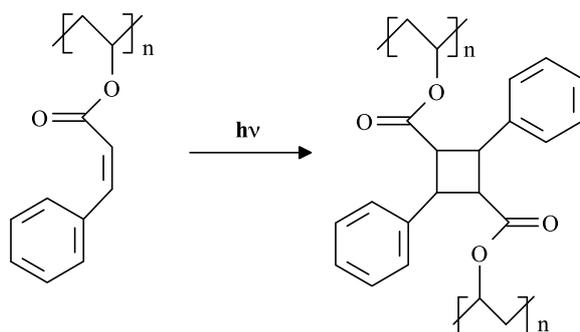


Figure II.2 : Réticulation du poly(vinyl cinnamate) lors de l'insolation

Cette première résine était insolée avec une bande large entre 365 nm et 436 nm. Les photons émis à ces longueurs d'ondes sont suffisamment énergétiques (cf. tableau I.2) pour rompre une liaison π carbone - carbone qui a une énergie de 2,74 eV. Cette résine négative mono composante a été limitée par des problèmes d'adhésion.

La résine KTRF ("Kodak Thin Film Resist") a été la première à permettre la production de circuits intégrés. Un diazoture (cf. figure II.3) absorbant à 365 nm permet la réticulation radicalaire photo-induite d'une matrice polymère comportant des doubles liaisons.

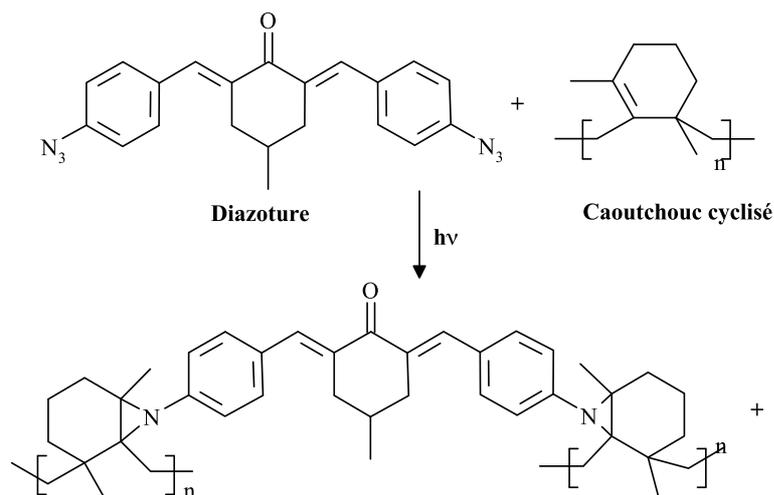


Figure II.3 : Réticulation de la résine KTRF lors de l'insolation

Le développement de cette résine s'effectuait dans du solvant organique, ce qui a provoqué le gonflement des motifs de petites tailles. Ce phénomène est en général un handicap pour les résines négatives, et particulièrement dans des zones où l'exposition de la résine n'est que partielle.

La vraie révolution fut le développement de la résine bicomposante "Novolac" (littéralement "nouvelle résine"). En s'inspirant de la technologie des colorants azoïques, Oscar Süß combine une résine phénolique synthétique découverte vers 1900, avec de la Diazonaphtoquinone (DNQ) (figure II. 4). Avant exposition, la DNQ inhibe la dissolution du poly(phénol).

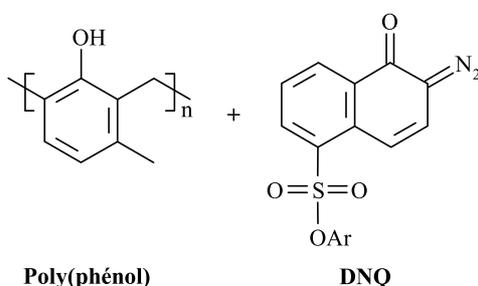


Figure II.4 : Formule de la résine Novolac avec inhibiteur de dissolution DNQ

Lors de l'exposition, la DNQ se réarrange en un produit soluble dans un développeur aqueux basique et augmente ainsi la solubilité de la résine (figure II.5).

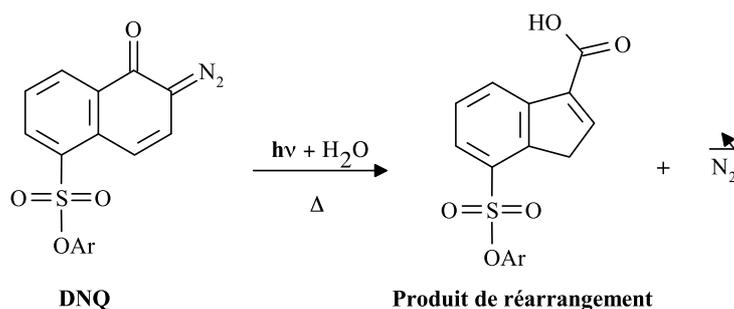


Figure II.5 : Modification photo-induite de l'inhibiteur de dissolution DNQ lors de l'exposition [9]

En utilisant l'isomère 1-oxo-2-diazonaphtoquinon-4-arylsulfonate à la place du 1-oxo-2-diazonaphtoquinon-6-arylsulfonate (figure II.5), l'absorbance du composé photo actif a été améliorée et sa photolyse permet d'aboutir à un acide sulfonique de solubilité supérieure au produit présenté sur la figure II.5. La résistance à la gravure de la résine Novolac est attribuée à la présence de cycles phénoliques, riches en atomes de carbone et en insaturations.

II.3.2. Les résines à amplification chimique

Le passage de la lithographie en UV proches (436 à 365 nm) à la lithographie en UV profonds (248 à 193 nm) s'accompagne d'une augmentation de l'énergie des photons émis aux longueurs d'onde utilisées (cf. tableau I.2). Pour des doses d'insolation constantes, la quantité de photons disponibles pour induire les modifications chimiques diminue et la photosensibilité des résines devient insuffisante. Le concept de l'amplification chimique répond à ce problème : un photon doit donc engendrer plusieurs événements chimiques.

Dans les résines à amplification chimique ("Chemically Amplified Resists" ou CAR), un catalyseur est généré lors de l'étape d'insolation. Celui-ci va engendrer une cascade de réactions au cours desquelles la résine sera modifiée chimiquement pour devenir soluble dans le développeur.

Les réactions d'amplification chimique seront présentées en même temps que la chimie des résines 248 nm et 193 nm dans les paragraphes suivants.

II.4. Composition des résines

La masse sèche des résines à amplification chimique est constituée à plus de 95 % d'un polymère. Le composant photo-actif représente environ 2 % de la formulation, la masse résiduelle étant partagée entre différents additifs, en plus grande partie des inhibiteurs de dissolution et des inhibiteurs de catalyse, mais aussi des agents plastifiants. Ces composés sont dilués dans un solvant qui représente environ 90 % de la masse totale de la résine.

II.4.1. Les composés photo-actifs – les PAG

Dans le cas des résines à amplification chimique, les composés photo-actifs sont des photo-générateurs d'acide (PAG). Il existe une grande variété de molécules capables de produire des acides lorsqu'on les expose à des rayonnements lumineux. En outre, leur nombre ne cesse d'augmenter et de nombreux efforts sont réalisés pour améliorer les résines à amplification chimique. Le tableau II.2 présente une liste non exhaustive de photo-générateurs d'acide utilisés dans des formulations de résines à amplification chimique.

Le choix d'un PAG pour une formulation dépend de plusieurs paramètres et en premier lieu de la longueur d'onde du rayonnement utilisé lors de l'étape d'insolation. Il faut ensuite considérer la nécessité d'avoir un acide fort ou non, la nature de l'acide produit pour catalyser la réaction d'amplification chimique, la stabilité thermique, la solubilité et la toxicité. Les sels de diazonium produisent un acide de Lewis (BF_3) et n'ont pas une bonne stabilité thermique : un PAG dont la température de dégradation est inférieure à la température nécessaire pour les recuits thermiques n'est pas utilisable pour la lithographie. Les triazines et les bromobiphénols produisent des halogénures d'hydrogène qui sont volatils et risquent de dégazer durant l'insolation réduisant ainsi l'efficacité de l'amplification. Les esters de nitrobenzyle sont facilement hydrolysés et ont une durée de vie plus courte [9]. Les sels de sulfonium et d'iodonium, furent utilisés pour la première fois comme photo initiateurs par Crivello [10, 11]. Ils ont une grande stabilité thermique mais sont ioniques et peuvent donc poser des problèmes de solubilité lors de la formulation.

La taille de l'acide produit, ainsi que sa longueur de diffusion, ont un impact sur le volume dans lequel une molécule catalytique peut modifier les propriétés de solubilité de la matrice polymère avant d'être désactivée. Avec la réduction de la taille des motifs que l'on désire réaliser, les variations en dimensions et la rugosité des lignes influencent les caractéristiques électriques des circuits produits.

Il y a donc un compromis entre l'efficacité du catalyseur (c'est-à-dire la taille des micro-domaines de faible solubilité et la quantité de PAG nécessaire) et le besoin de conserver une rugosité de surface aussi basse que possible ainsi que de garder une charge de PAG faible dans la formulation. En effet, le PAG absorbe la lumière : si on charge trop la résine en PAG elle va devenir opaque et le profil vertical des motifs se dégradera progressivement. L'utilisation d'une combinaison de deux ou plusieurs photogénérateurs d'acides améliore la lithographie mais le développement de nouvelles molécules est nécessaire pour atteindre les objectifs en rugosité de ligne fixés par l'ITRS.

Les PAG, grâce à leurs cycles aromatiques, vont absorber le rayonnement UV auquel ils sont soumis, et se dissocier pour donner un acide. Les sels d'onium se décomposent selon les réactions présentées sur la figure II.6 :

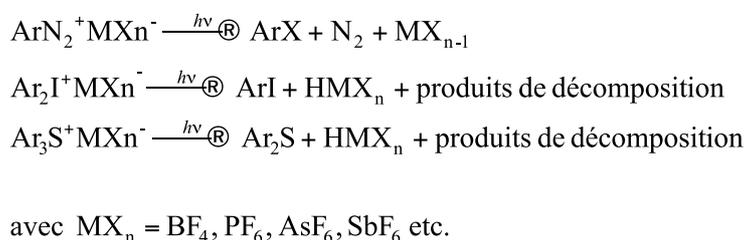


Figure II.6 : Réaction de décomposition des sels d'onium sous insolation UV

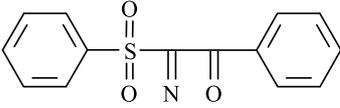
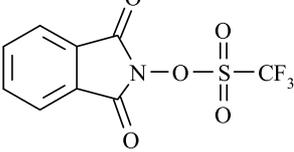
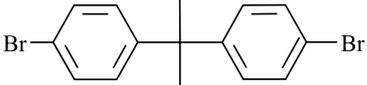
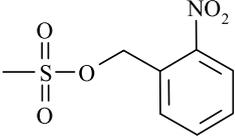
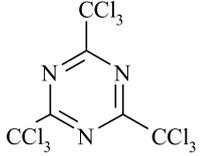
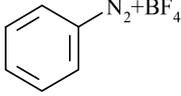
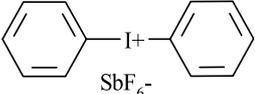
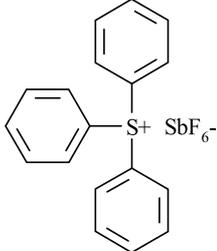
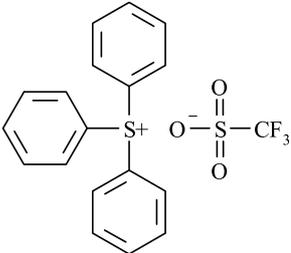
Nom	Structure	Acide produit
Diazosulfonates		RSO ₂ OH
Esters d'acide hydroxamique		CF ₃ SO ₂ OH
2,2-bis-(4-bromobenzène)propane		HBr
o-Nitrobenzyl esters		RSO ₂ OH
Perhalométhyl triazine		HCl
Sels de diazonium		BF ₃
Sels de diphenyliodonium		HSbF ₆
Sels de triphénylsulfonium		HSbF ₆
Triphénylsulfonium triflate		CF ₃ SO ₂ OH

Tableau II.2 : Exemples de PAG

II.4.2. Les polymères utilisés en lithographie optique

Un des premiers exemples dans le développement des résines à amplification chimique a été basé sur l'amélioration de la résine qui était alors la référence : la résine Novolac. L'hydrolyse d'un poly(tétrahydropyranyl éther) (THP) [12] en milieu acide résulte en la résine Novolac bien connue et ayant une bonne résistance à la gravure (figure II.7).

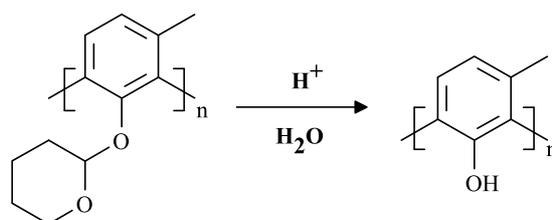


Figure II.7 : Hydrolyse du THP en milieu acide

II.4.2.1. Chimie des résines positives 248 nm

Les résines Novolac ne sont cependant pas adaptées pour la lithographie à 248 nm car le polymère phénolique est trop absorbant en UV profonds (figure II.8). Les travaux clés dans le développement des résines à amplification chimique 248 nm ont été réalisés dans les laboratoires d'IBM par Ito, Frechet et Willson [13] et ont abouti à la découverte de la thermolyse catalysée par un acide d'un poly(*p*-*t*-butoxycarbonyl oxystyrène)(PBocST) (figure II.9).

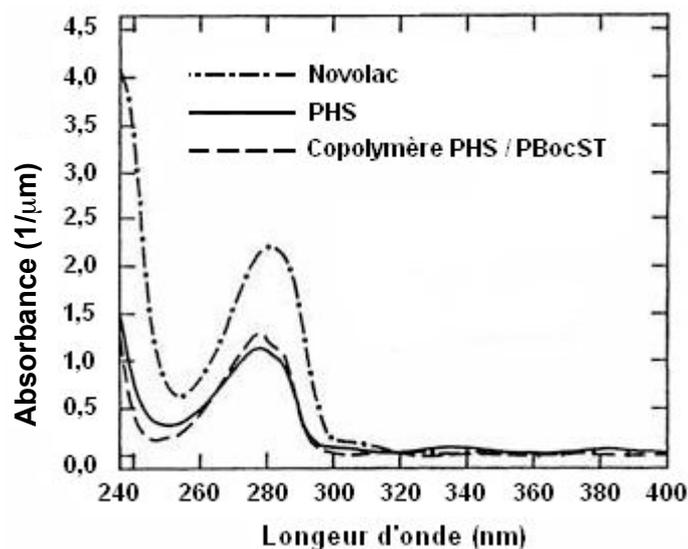


Figure II.8 : Comparaison des absorbances de la résine Novolac et du poly(*p*-hydroxy styrène) ainsi qu'un copolymère PHS/PBocST

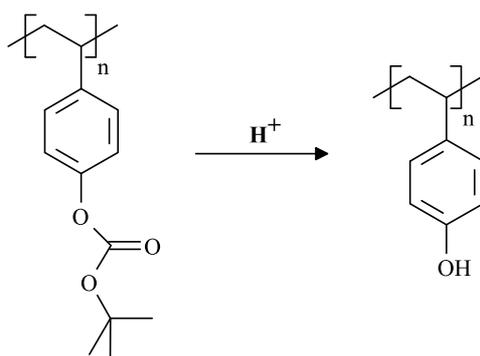


Figure II.9 : Thermolyse catalysée du (PBocST)

Le mécanisme de la réaction d'amplification chimique pour les résines 248 nm est présenté sur la figure II.10.

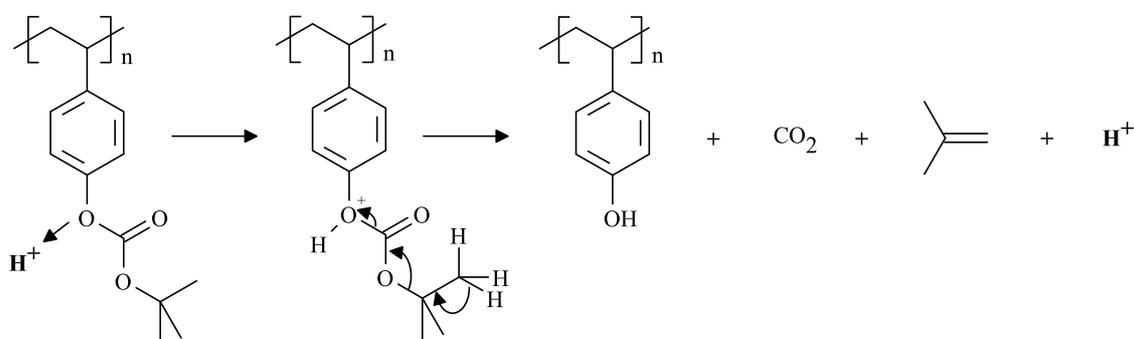


Figure II.10 : Mécanisme d'amplification chimique des résines 248 nm

La réaction décrite sur la figure II.10 peut se répéter plusieurs centaines de fois avant que l'acide produit ne soit neutralisé par une réaction secondaire.

Le copolymère PHS / PBocST, rendu célèbre sous le nom d'APEX, présente une absorbance faible à 248 nm. Formulé avec un PAG tel que le triphénylsulfonium hexafluoroantimonate, il possède une sensibilité de 1 à 2 mJ/cm², soit 100 fois inférieure à celle d'une résine formulée avec de la DNQ. La résistance à la gravure reste élevée, car les noyaux phénoliques sont maintenus sur la chaîne latérale.

La chimie des résines a ensuite évolué pour utiliser des monomères à faible et forte énergie d'activation (E_a). Dans le premier cas, les résines subissent la réaction d'amplification en partie durant l'étape d'exposition, ce qui les rend moins sensibles à d'éventuelles contaminations en cas de période d'attente ("delay time") entre l'exposition et le PEB. Le PEB sert dans ce cas surtout à minimiser l'effet des ondes stationnaires par diffusion du catalyseur. Dans le second cas, la forte énergie d'activation entraîne une faible réactivité et permet des recuits thermiques à des températures plus élevées. En particulier, elles permettent un soft bake à des températures supérieures à celle de transition vitreuse : les résines sont alors du type "annealing" [14, 15]. Ce type de résine est illustré par la résine ESCAP d'IBM (figure II.11).

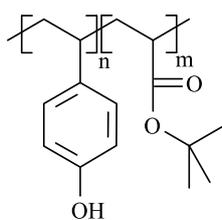


Figure II.11 : Résine “annealing” ESCAP d'IBM à forte Ea

Les handicaps pour ces résines sont, d'une part, la stabilité dans le temps pour les résines à faible Ea, la diffusion de l'acide ainsi que la stabilité thermique du PAG lors des recuits thermiques à température élevée pour les résines à forte Ea.

Un des derniers développements des résines positives à amplification chimique 248 nm a été de réduire la proportion d'acrylate de tertibutyle, et de diminuer la quantité de PHS en introduisant un troisième monomère. Cela a eu pour impact de baisser la quantité de groupements qui subissent la réaction d'amplification chimique et ainsi de minimiser la quantité de produit de réaction et simultanément de mieux contrôler la balance de solubilité avant et après exposition. La proportion de groupements phénoliques a été maintenue en intégrant le styrène comme monomère.

II.4.2.2. Chimie des résines négatives 248 nm [16]

La polymérisation des époxy a été le premier mécanisme de changement de solubilité utilisé dans les résines négatives à amplification chimique. Connue depuis 1974 en combinaison avec des sels de diazonium, cette chimie servait pour le photo-durcissement de couches fines pour protéger l'aluminium. La polymérisation anionique d'un copolymère contenant des fonctions époxy lors de la lithographie à faisceau d'électrons (e-beam) a servi pour la réalisation des premiers masques, avec la résine COP des laboratoires Bells (figure II.12).

Cette première résine était développable dans les solvants organiques et a été rapidement limitée par des problèmes de gonflement des petits motifs.

Un exemple de résine utilisant des molécules avec plusieurs fonctions époxy est la résine SU-8 de Shell qui est un oligomère multifonctionnel de bisphénol A comme décrit sur la figure II.13.

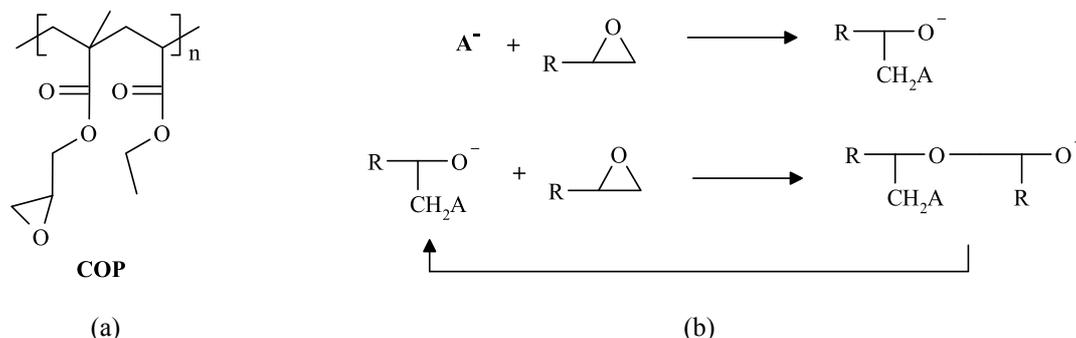


Figure II.12 : Résine COP des laboratoires Bell (a) et mécanisme de réaction de polymérisation anionique (b)

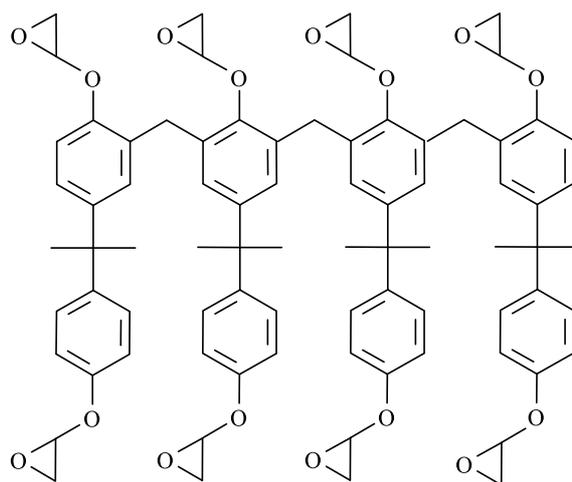


Figure II.13 : Formule de la résine SU-8

Le succès de cette résine a été freiné par la nécessité de développer les plaques exposées dans un solvant organique.

Avant les travaux d'une équipe de Hitachi [17], les seules résines disponibles étaient donc uniquement développables dans des solvants nocifs pour l'environnement, qu'elles soient basées sur de la réticulation ou sur une inversion d'image en utilisant une résine Novolac. Nonogaki et ses collègues démontrèrent la réticulation du PHS par des azotures (figure II.14).

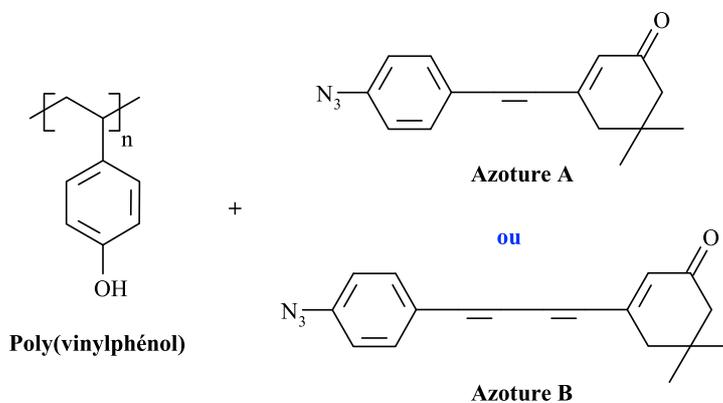


Figure II.14 : Premières résines développables dans un développeur aqueux basique : poly(vinylphénol) formulé avec deux azotures

La réaction de réticulation par les nitrènes suit le schéma réactif suivant (figure II.15) :

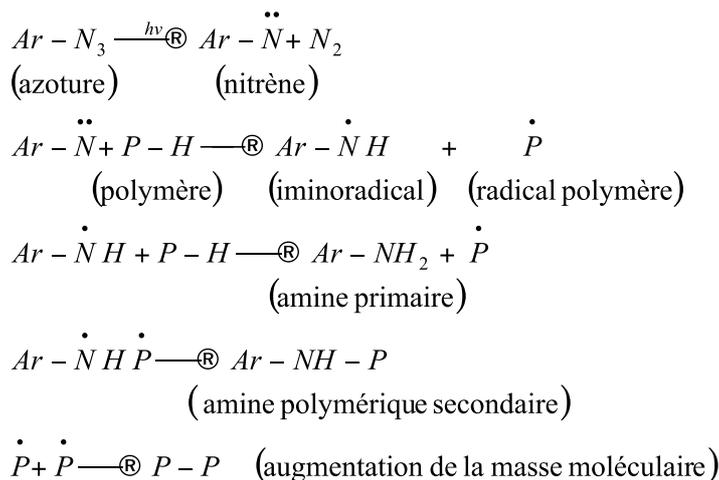


Figure II.15 : Schéma de réaction de réticulation d'un polymère par un azoture

L'augmentation de la masse moléculaire du polymère entraîne une baisse rapide de la solubilité du poly(vinylphénol) dans le développeur aqueux basique.

Le concept de résines négatives développables dans des solvants aqueux basiques pour les UV profonds a été plus amplement discuté par Feely [18, 19]. Il introduit l'utilisation d'une mélamine (figure II.16) pour réticuler la résine Novolac par condensation.

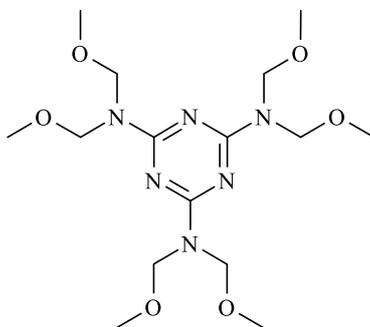


Figure II.16 : Mélamine (hexaméthoxyméthyl mélamine) utilisée par Feely pour réticuler la résine Novolac

Suite aux travaux de Feely, une équipe de Shipley a présenté une résine négative DUV possédant une faible absorption comparée à d'autres résines négatives [20]. Basée sur la réticulation d'un poly(hydroxystyrène) par une nouvelle mélamine (figure II.17), cette résine nécessite de fortes doses ainsi qu'un acide puissant.

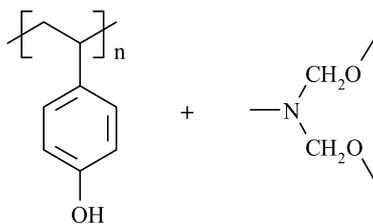


Figure II.17 : Résine XP 8843 de Shipley à base de poly(vinylphénol) et de mélamine

Le schéma de réaction aboutissant à la réticulation est donné sur la figure II.18. Le poly(vinylphénol) est écrit de façon simplifiée ArOH. La réticulation peut être suivie par analyse IR à transformée de Fourier en observant l'apparition des pics dus à la formation d'une liaison éther aromatique ArOCH₂ vers 1210 et 1000 cm⁻¹.

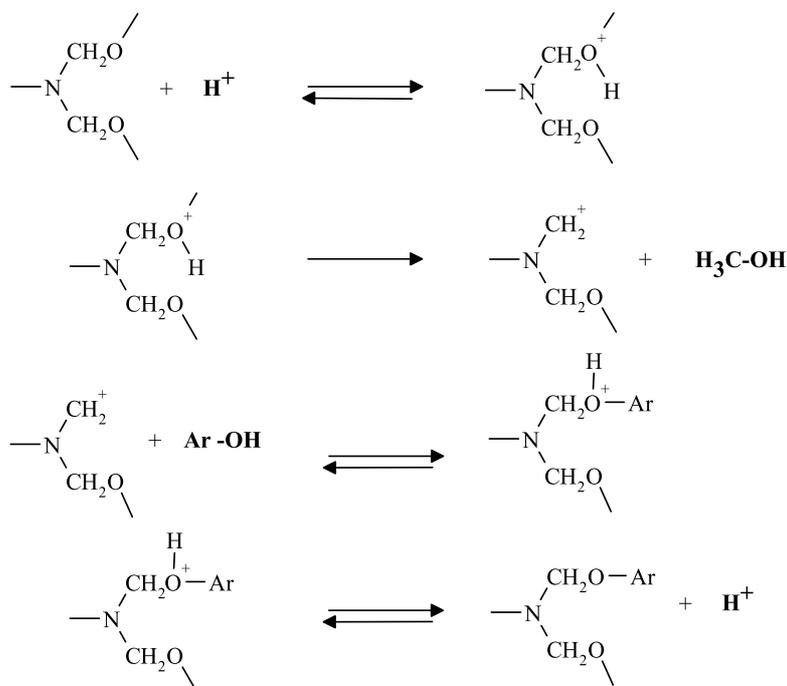


Figure II.18 : Mécanisme de réticulation d'un poly(vinylphénol) avec une mélamine

Une tentative d'incorporer des fonctions époxy dans une matrice PHS a été réalisée par des chercheurs chez IBM. Se basant sur des résultats expérimentaux qui démontrent que les éthers de glycidyle (figure II.19) ne possédaient pas une stabilité thermique suffisante, et en incorporant la solubilité dans les développeurs aqueux basiques, ils ont mis au point un nouveau copolymère d'approche similaire à la résine COP des laboratoires Bell : PHS/ Dicyclopentylloxyméthacrylate (figure II.20). Celui-ci ne doit pas nécessairement être formulé avec des sels d'onium contenant des métaux lourds [21].

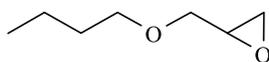


Figure II.19 : Exemple d'éther de glycidyle (butyl glycidyl éther)

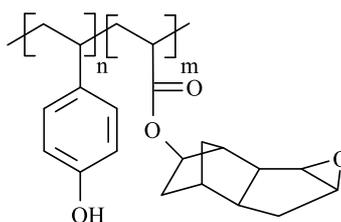


Figure II.20 : Résine IBM copolymère PHS / Dicyclopentylloxyméthacrylate

La synthèse difficile et la faible stabilité temporelle de la résine d'IBM ont empêché son implémentation à l'échelle de la production.

L'utilisation de polymères styréniques a également permis d'utiliser la substitution électrophile aromatique pour engendrer une réticulation photo-induite (figure I.21) [22].

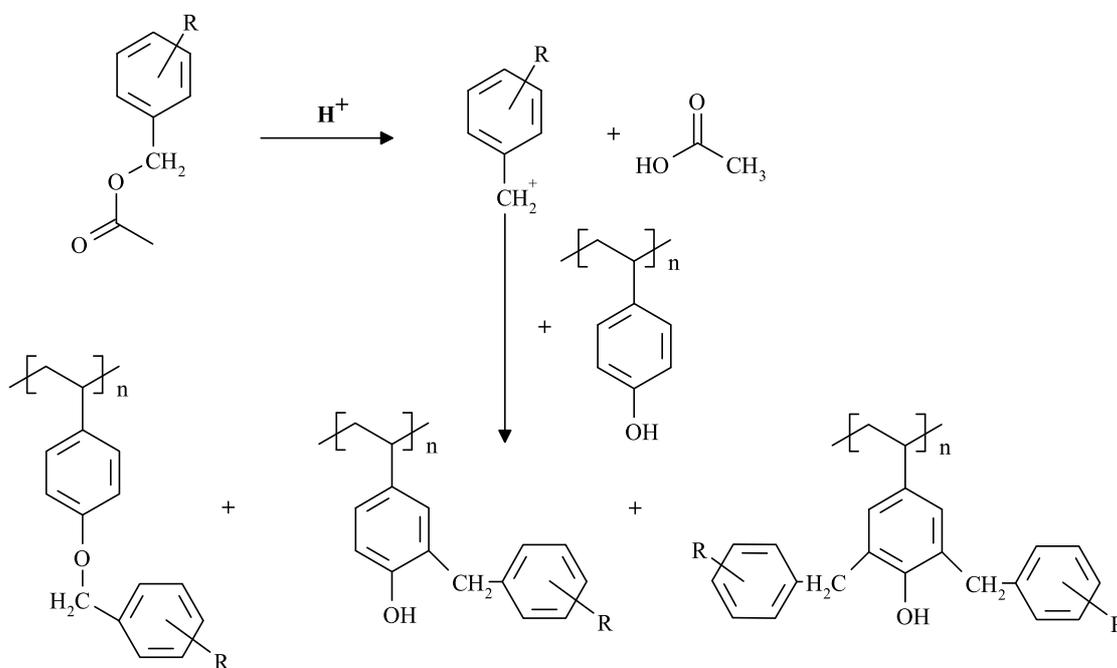


Figure II.21 : Exemple de substitution électrophile aromatique

Dans l'exemple de la figure II.21, l'électrophile latent qui réagit avec l'acide pour former un carbocation peut soit être un additif, soit être un produit copolymérisé avec l'hydroxystyrène. Cette réaction n'a cependant pas été exploitée dans une formulation de résine à grande échelle.

II.4.2.3. Chimie des résines positives 193 nm

II.4.2.3.a. La plateforme méthacrylique

Comme pour les résines 248 nm qui ont évolué vers un polymère phénolique, la chimie des résines 193 nm a dû évoluer lors du changement de la longueur d'onde d'insolation. En effet, le PHS est opaque à un rayonnement à 193 nm (figure II.22) ce qui exclut son utilisation en lithographie ArF.

Néanmoins, le principe de la déprotection catalysée par un acide photo-généré reste applicable pour la nouvelle génération de résines. Le PAG ainsi que le copolymère doivent être conçus sur mesure pour correspondre aux standards fixés par la génération précédente : une couche unique résistante à la gravure plasma, développable dans un développeur aqueux basique et avec de bonnes propriétés lithographiques (résolution, profondeur de champ, sensibilité, adhésion au substrat et latitude en procédé).

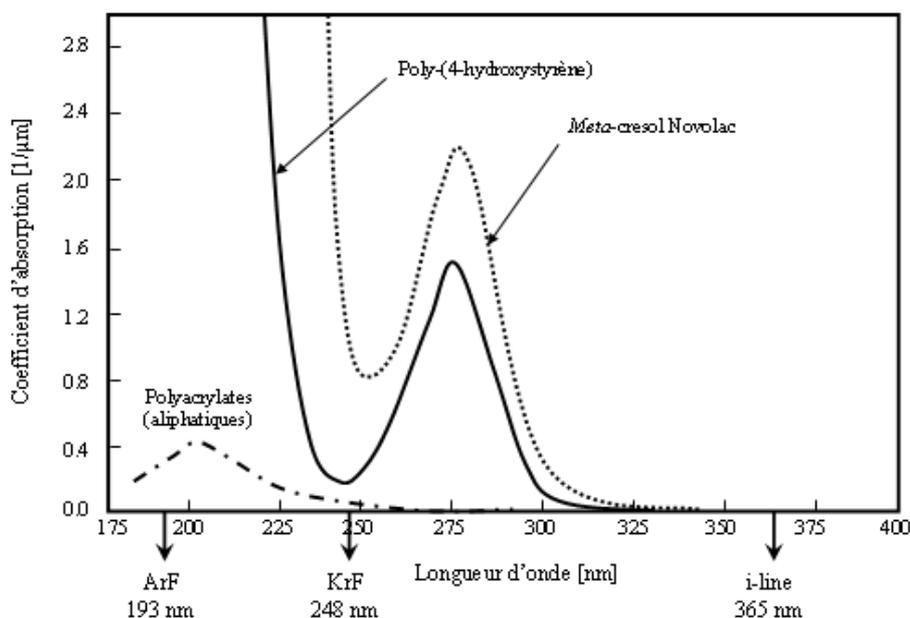


Figure II.22 : Comparaison de l'absorbance de la résine Novolac, du PHS et des polyacrylates à 193, 248 et 365 nm

Les polymères acryliques ont été les plus étudiés pour entrer dans la composition des nouvelles résines. Très transparents à 193 nm, ils entraient déjà dans la composition de certaines résines 248 nm. Leur facilité de synthèse et la large gamme de monomères accessibles offrent un important choix dans les propriétés que l'on souhaite incorporer dans le polymère. La copolymérisation relativement simple des différents monomères permet alors de réunir toutes les caractéristiques requises pour entrer dans la formulation des résines 193 nm.

Les points clés pour le développement des résines à amplification chimique 193 nm ont été :

- le développement de l'amplification chimique au début des années 1980 dans les laboratoires d'IBM [12], y compris la déprotection catalysée par un ester d'acide méthacrylique ;
- la conception d'une résine entièrement acrylique, développable dans un développeur aqueux basique basé sur un terpolymère par une équipe d'IBM à la fin des années 1980 [23] ;
- la découverte par une équipe de Fujitsu que l'on peut combiner la résistance à la gravure à la transparence des polymères acryliques en incorporant des groupements alicycliques [24].

Les travaux de R. Kunz à IBM en collaboration avec le MIT ont abouti en 1993 à la première résine 193 nm, l'IBM "Version 1" [25] : un terpolymère méthacrylate de méthyle (MMA) / méthacrylate de tertiobutyle (tBuMA) / acide méthacrylique (MAA) (figure II.23). Chaque monomère remplit une fonction précise : tenue mécanique, adhérence de la résine sur le substrat et solubilité du PAG dans la matrice pour le MMA, contrôle de la dissolution dans le développeur pour le MAA et déprotection catalysée du tBuMA.

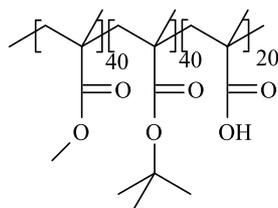


Figure II.23 : Résine "Version 1" d'IBM (terpolymère MMA / tBuMA / MAA)

Malgré de bons résultats lithographiques, cette résine ne possède pas la résistance à la gravure nécessaire pour des chimies de plasma agressives.

L'équipe de Kaimoto chez Fujitsu [24] a mis en évidence que l'on pouvait utiliser des esters alicycliques de méthacrylates comme comonomères pour augmenter la résistance à la gravure des résines 193 nm. Leur résine est un copolymère de méthacrylate d'adamantyle (pour augmenter la résistance à la gravure) et un ester méthacrylique de lactone. Un exemple d'une résine utilisant cette approche est donné sur la figure II.24. Il s'agit d'une résine AZ/Clariant dont le polymère est un copolymère de méthacrylate de 2-méthyl-2-adamantyle (MAMA) et de méthacrylate de mévalolactone (MvLMA).

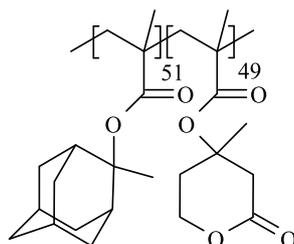


Figure II.24 : Résine AZ/Clariant (copolymère MAMA / MvLMA)

Pour cette résine, les deux esters peuvent réagir avec l'acide généré à partir du PAG lors de l'étape de PEB. La réaction d'amplification chimique avec cette résine 193 nm est présentée sur la figure II. 25. L'utilisation d'une lactone comme comonomère permet de contrôler la solubilité de la résine et surtout la Tg du polymère.

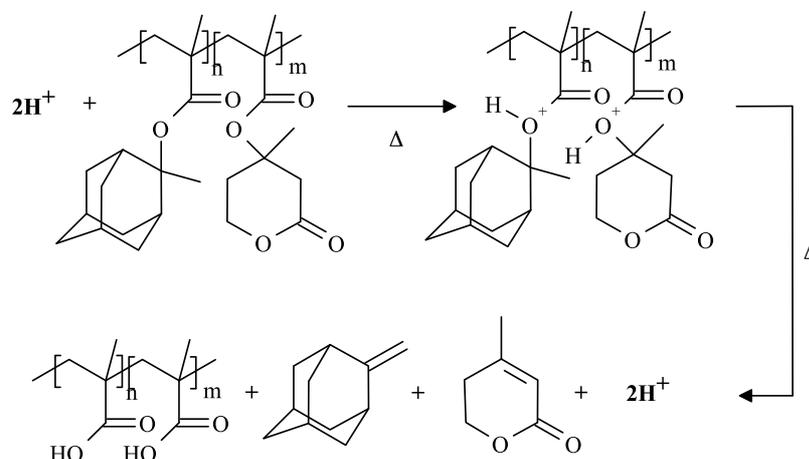


Figure II. 25 : Réaction d'amplification chimique pour une résine 193 nm

IBM a intégré la découverte de Fujitsu à sa résine "Version 2" en introduisant du méthacrylate d'isobornyle (IBMA) (figure II.26), qui peut également réagir lors de la réaction d'amplification chimique.

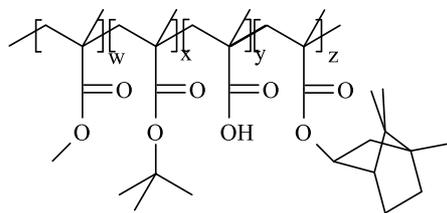


Figure II.26 : Résine "Version 2" d'IBM (tétrapolymère MMA / tBuMA / MAA / IBMA)

De manière générale, une résine 193 nm basée sur la plateforme acrylique peut être décrite comme présenté sur la figure II.27 :

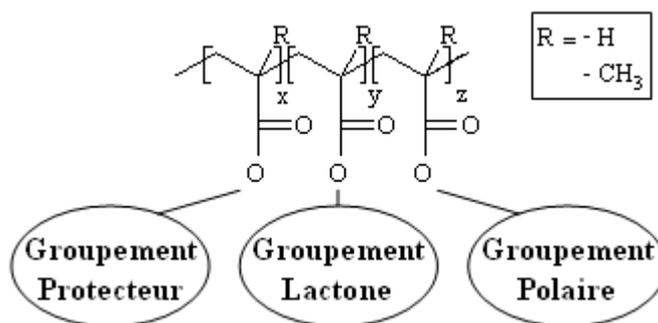


Figure II.27 : formule générale d'une résine acrylique 193 nm

- le groupement protecteur est un groupement alicyclique qui sert à augmenter la résistance à la gravure. Il détermine en même temps la température de PEB en fonction de l'énergie d'activation de la réaction de déprotection ;
- le groupement lactone sert à augmenter la solubilité de la résine dans le développeur aqueux basique et aide à contrôler la température de transition vitreuse ;
- le groupement polaire permet de contrôler l'adhésion de la résine sur la plaque, la polarité et donc la solubilité du PAG dans le polymère. De plus, il améliore la solubilité de la résine dans le développeur.

Les principaux groupements que l'on rencontre pour les résines 193 nm sont regroupés dans le tableau II.3 [26, 27].

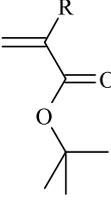
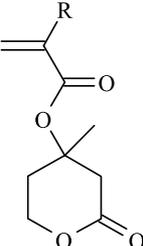
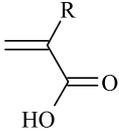
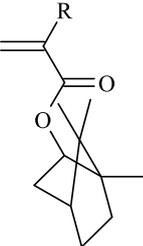
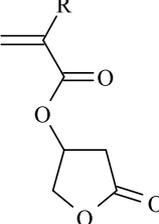
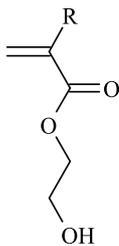
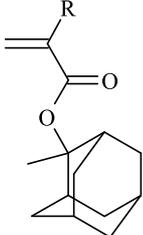
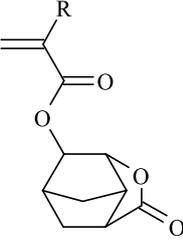
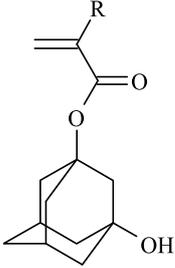
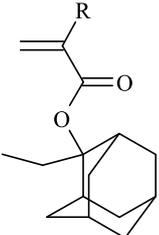
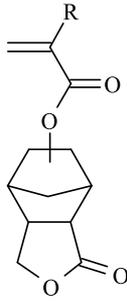
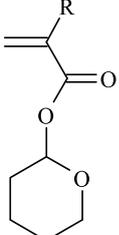
Groupement Protecteur	Groupement Lactone	Groupement Polaire
 <p>t-butyl (méth)acrylate</p>	 <p>Mévalolactone (méth)acrylate</p>	 <p>Acide (méth)acrylique</p>
 <p>Isobornyl (méth)acrylate</p>	 <p>γ-butyrolactone (méth)acrylate</p>	 <p>Hydroxyéthyl (méth)acrylate</p>
 <p>2-Méthyl-2-adamantyl (méth)acrylate</p>	 <p>5-(méth)acryloyloxy-6- -hydroxynorbornane- 2-carboxylic-6-lactone</p>	 <p>3-hydroxy-1-(méth)acryloyloxy adamantyle</p>
 <p>2-Ethyl-2-adamantyl (méth)acrylate</p>	 <p>8- ou 9- Méthacryloyloxy-4- oxatricyclodécan-3-one</p>	
 <p>2-Tétrahydropyranyl (méth)acrylate</p>		

Tableau II.3 : Exemple de monomères utilisés dans les résines 193 nm, R = -H ou -CH₃

II.4.2.3.b. La plateforme alicyclique

La bonne résistance à la gravure des polymères méthacrylates portant des groupements greffés alicycliques a mené les fabricants à intégrer ces groupements directement dans la chaîne principale comme c'est le cas de la résine Novolac. Trois approches ont été envisagées :

- Les polymères alternés Oléfines Cycliques fonctionnalisées / Anhydre Maléique (COMA) ont été étudiés car leur synthèse est plus simple que les polymères oléfines cycliques purs [28, 29]. Le polymère le plus simple est donné sur la figure II.28.

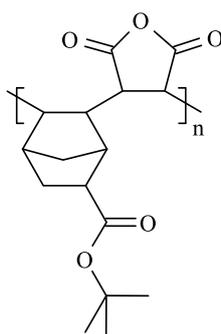


Figure II.28 : Copolymère alterné norbornène *t*-butoxycarbonyle *-alt-* anhydre maléique

Si l'anhydre maléique contrebalance le caractère hydrophobe de l'oléfine cyclique dans ce polymère, il introduit en même temps une grande quantité d'oxygène dans la composition de la résine, ce qui est un point faible pour la résistance à la gravure.

- Les polymères hybrides COMA / acryliques développés dans les laboratoires Bell [30] (figure II. 29) utilisent, en plus de la réaction de déprotection catalysée, des inhibiteurs de dissolution. Ceux-ci améliorent la résistance à la gravure de par leur structure, mais le comportement de ces résines vis-à-vis de la gravure plasma reste insatisfaisant.

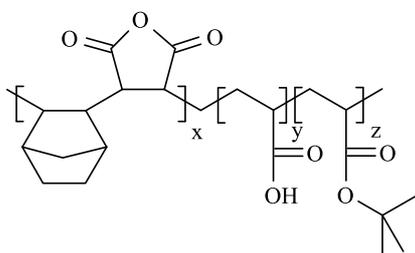


Figure II.29 : Poly(oléfine cyclique-*alt*-anhydre maléique-*co*-acide acrylique-*co*-*t*-butyl acrylate)

La plateforme COMA a été aussi modifiée en utilisant une copolymérisation d'éthers de vinyle avec l'anhydre maléique (VEMA) sans dérivés de norbornène permettant ainsi de diminuer la Tg des copolymères. Cependant la résistance à la gravure diminue également lorsqu'on supprime le comonomère alicyclique. Un exemple d'une résine produite par Samsung est illustrée sur la figure II. 30 [31].

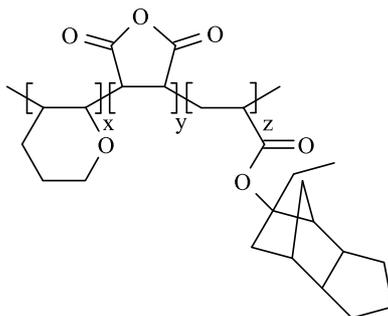


Figure II.30 : Résine Samsung (poly(dihydropyran-*co*-maléique anhydride-*co*-éthyl tricyclodécanyl acrylate))

- les polymères purement Oléfines Cycliques (CO) ont été développés après la mise au point d'une voie catalytique par BF Goodrich [32, 33] pour obtenir des polymères 100 % alicycliques. En collaboration avec IBM, une résine reprenant le concept d'un groupement protecteur tertibutyle et ayant de bons résultats lithographiques [34] a été développée (figure II.31).

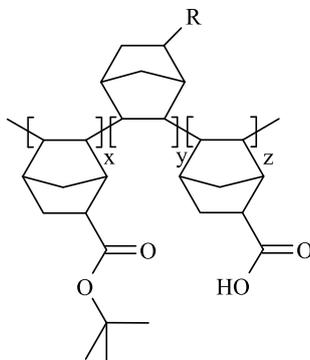


Figure II.31 : Résine IBM / BF Goodrich CO pure

En éliminant l'anhydride maléique de la chaîne principale, la résistance à la gravure ainsi que la stabilité dans le temps ont pu être améliorées.

Le problème avec les résines COMA ou CO reste la rigidité des chaînes principales qui entraîne une Tg élevée [35]. Afin de diminuer cette Tg, ces polymères ont été formulés avec des agents plastifiants. Cependant, les quantités nécessaires pour baisser significativement cette température sont très élevées et le gain se fait au détriment de l'absorbance de la résine formulée [36]. Il s'ajoute à ce problème intrinsèque que le coût de la production de ces résines reste élevé car elle nécessite l'élimination de catalyseurs métalliques nécessaire à la synthèse du polymère.

II.4.2.4. Les résines prévues pour le 157 nm

Dès 1999, la recherche de nouveaux matériaux a été lancée pour le changement de la longueur d'onde vers le 157 nm [37]. Le développement s'est orienté vers des polymères partiellement fluorés car les phénols fluorés avaient déjà été envisagés par Hoechst lors du passage au 193 nm. Les laboratoires de DuPont et du MIT font état en 2000 d'un copolymère norbornène / tétrafluoroéthylène (figure II.32) avec une transparence intéressante à 157 nm, mais non imageable.

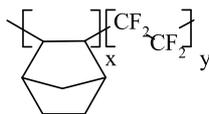


Figure II.32 : Poly(norbornène-co-tétrafluoroéthylène)

L'université du Texas [38] et IBM [39] ont publié en 2001 différents dérivés fluorés de monomères méthacryliques et d'oléfines cycliques (figure II.33) pouvant servir pour des résines à amplification chimique 157 nm.

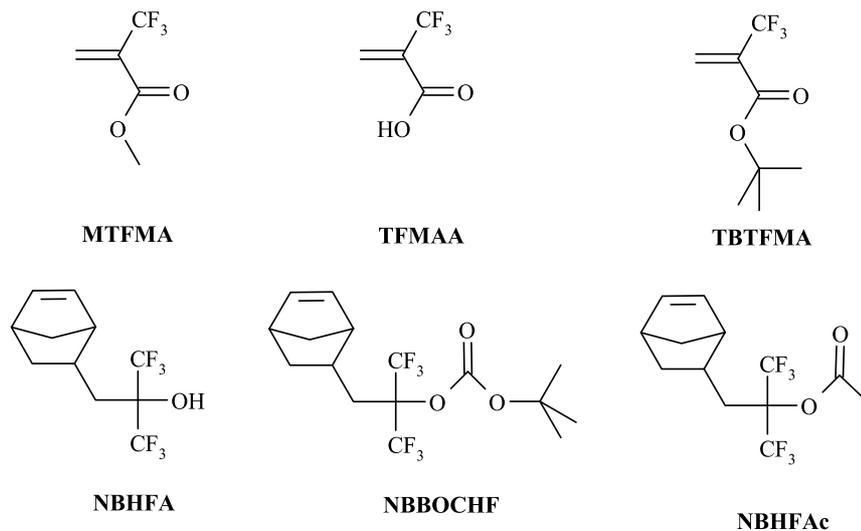


Figure II.33 : Monomères fluorés pour les résines 157 nm : α -trifluorométhyl acrylate (MTFMA), α -trifluorométhyl acide acrylique (TFMAA), *t*-butyl d' α -trifluorométhyl acrylate (TBTFMA), norbornène hexafluoroalcool (NBHFA), norbornène hexafluoro-*t*-butyloxycarbonyl (NBBOCHF) et norbornène hexafluoroacétate (NBHFAc)

Avec l'annonce d'Intel début 2003 de leur nouveau plan de route sans la lithographie 157 nm, le développement de résine pour cette longueur d'onde a diminué. Néanmoins, la chimie des résines développée a été réutilisée pour des applications 193 nm, comme pour des couches superficielles protectrices lors de la lithographie par immersion par exemple.

II.4.2.5. Chimie des résines négatives 193 nm

Le développement des résines négatives 193 nm a suivi le celui des résines positives 193 nm sur la base des polymères méthacryliques, en intégrant la chimie des réticulations mise en oeuvre pour le 248 nm. Les réticulations entre des époxydes et des fonctions alcools ou acides carboxyliques de résines 193 nm classiques sont reprises pour la chimie 193 nm, avec des époxydes dont la transparence a été adaptée à la nouvelle longueur d'onde (figure II.34).

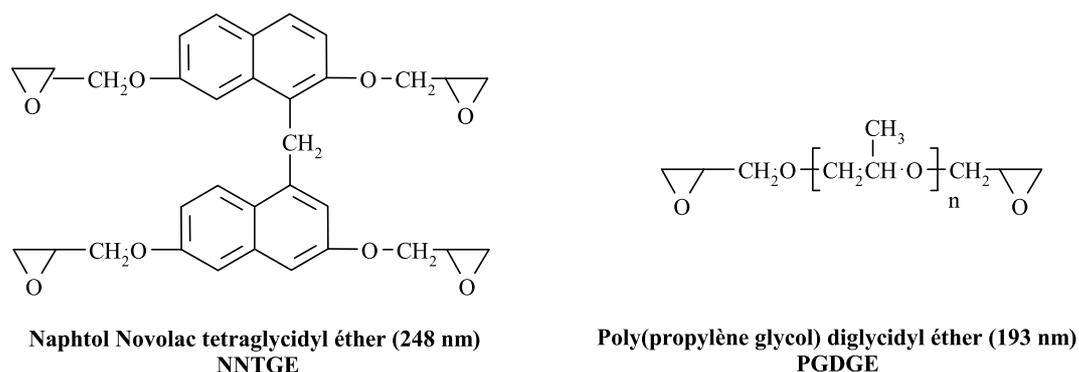


Figure II.34 : Exemple d'agents de réticulation 248 et 193 nm

La réticulation entre un époxyde et un anhydride maléique a été étudiée dès 1998 [40] mais la réaction de réticulation entre ces deux groupements produit des fonctions acides carboxyliques (figure II.35) responsables du gonflement des structures exposées.

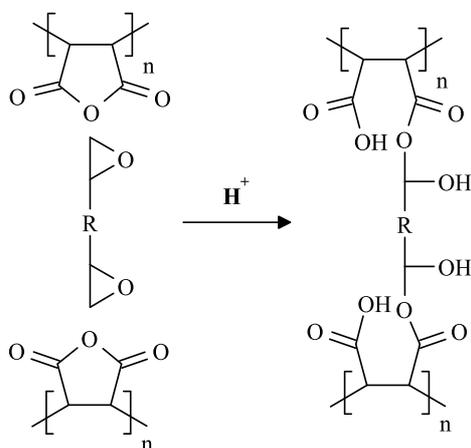


Figure II.35 : Réaction de réticulation entre un agent de réticulation époxy et un anhydride maléique

Malheureusement, l'éther de poly(propylène glycol) diglycidyle liquide a tendance à trop abaisser la T_g des polymères étalés sur plaques et ne permet pas toujours d'obtenir des couches de résine stables.

Les fonctions époxy ont été intégrées directement sur la chaîne polymère principale (figure II.36) :

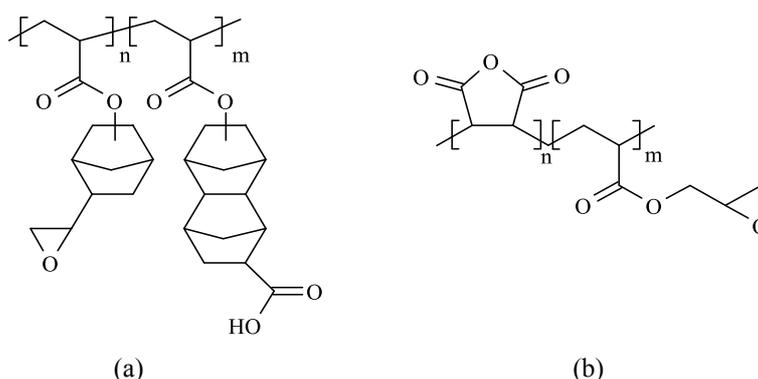


Figure II.36 : Polymères avec fonctions époxy intégrées dans la chaîne principale a) selon [41] et b) selon [40]

Les mélamines et les urées ont également été étudiées comme agents de réticulation des résines 193 nm (figure II.37). Elles présentent des températures de décomposition élevées ce qui permet l'utilisation de plages de températures de recuit thermique suffisamment larges pour ne pas induire d'auto-condensation [41, 42].

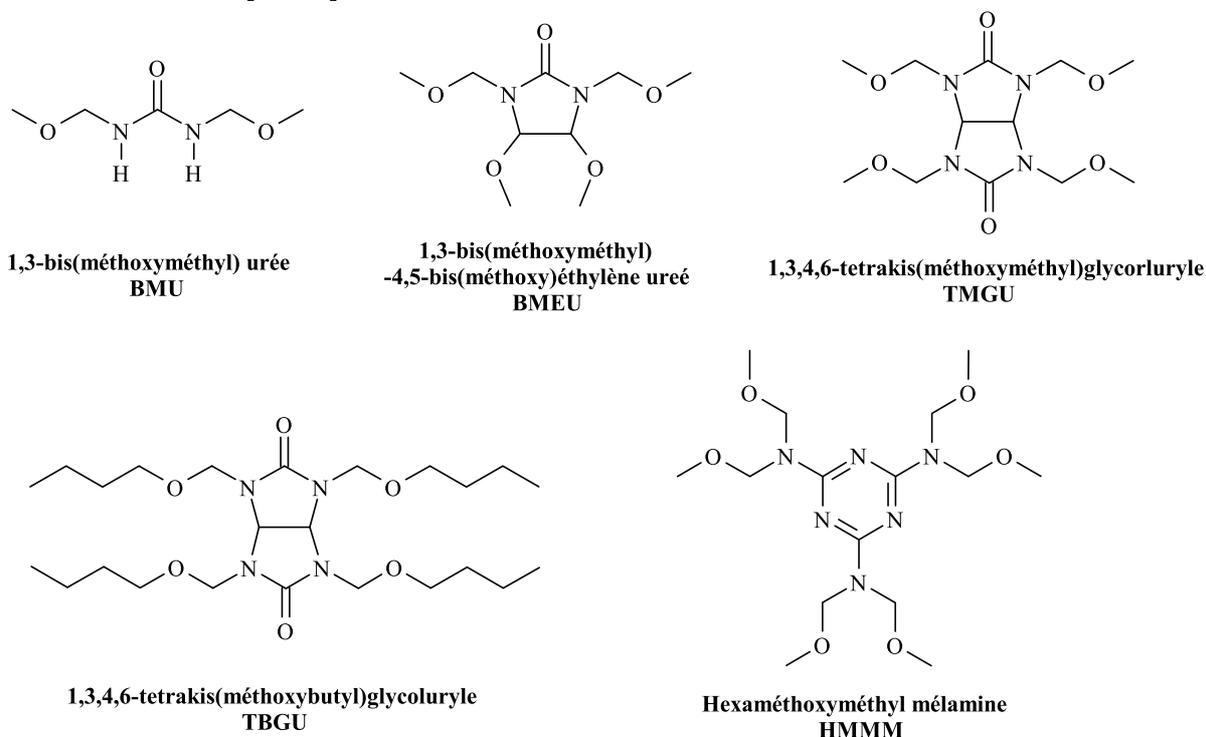
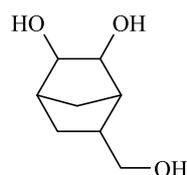


Figure II.37 : Mélamines et urées utilisées comme agents de réticulation pour les résines négatives 193 nm

Les résines réticulées souffrent cependant très souvent de gonflement de motifs et les lignes imprimées ont des défauts de pontage (“micro-bridging”) qui limitent fortement l'utilisation de ces agents de réticulation. En diminuant la polarité du TMGU avec une longueur de chaîne plus importante du TBGU, de meilleurs résultats lithographiques sont obtenus.

Des additifs sont parfois utilisés avec ces molécules pour augmenter le degré de réticulation car les fonctions alcools et acides carboxyliques qui n'ont pas réagi augmentent la solubilité de la résine et favorisent le gonflement lors du développement. Un exemple, le 2,3-dihydroxy-5-hydroxyméthyl norbornane, est donné sur la figure II.38. Cette molécule est un triol alicyclique, qui augmente théoriquement la résistance à la gravure mais reste très riche en atomes d'oxygène.



2,3-dihydroxy-5-hydroxyméthyl norbornane

Figure II.38 : Additifs utilisés pour augmenter le degré de réticulation dans les résines négatives utilisant des mélamines ou des urées.

Les deux points à améliorer dans les résines étaient alors la distorsion des motifs par le gonflement ainsi que les défauts de pontage et la résistance à la gravure limitée des polymères acryliques.

De nouvelles réactions pour augmenter la masse molaire des polymères ont été étudiées, utilisant des monomères inspirés des chimies développées pour les résines positives 193 nm :

- Les réactions de transestérification (figure II.39) [43] rendent possible la réticulation de résines acryliques sans utiliser d'agents de réticulation. Néanmoins, elles ne permettent pas d'obtenir de faibles résolutions et ces réactions peuvent être considérées comme complémentaires à l'utilisation d'agents de réticulation.

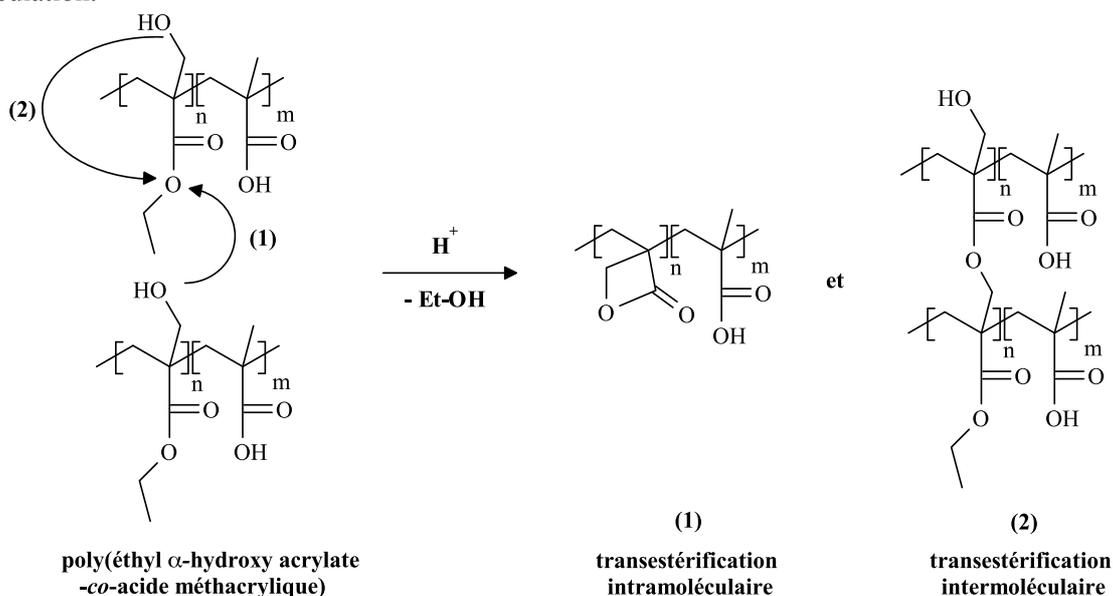


Figure II.39 : Réticulation par transestérification d'une résine acrylique

La réaction de transestérification intramoléculaire ne permet pas la réticulation de la résine mais modifie la solubilité du polymère dans le développeur aqueux basique.

Un groupe grec des laboratoires Demokritos a remarqué que le 2-hydroxyéthyl méthacrylate réticule en présence d'un acide et a proposé trois schémas de réaction donnés sur la figure II.41 [43, 44].

→ Les réarrangements de γ -hydroxy acides en γ -lactones catalysés par un acide (figure II.40), qui sont également des réactions d'estérification intramoléculaire, provoquent un changement de solubilité suffisant pour être utilisés comme mécanisme pour les résines négatives 193 nm à amplification chimique [45].

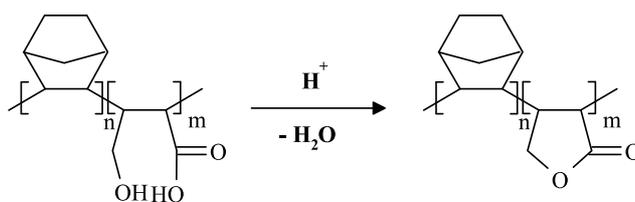


Figure II.40 : Estérification intramoléculaire de γ -hydroxy acides

La résine utilisant ce type de réaction a démontré des résolutions de 200 nm sans distorsion de motifs grâce à une conversion aisée de l'acide en lactone [46].

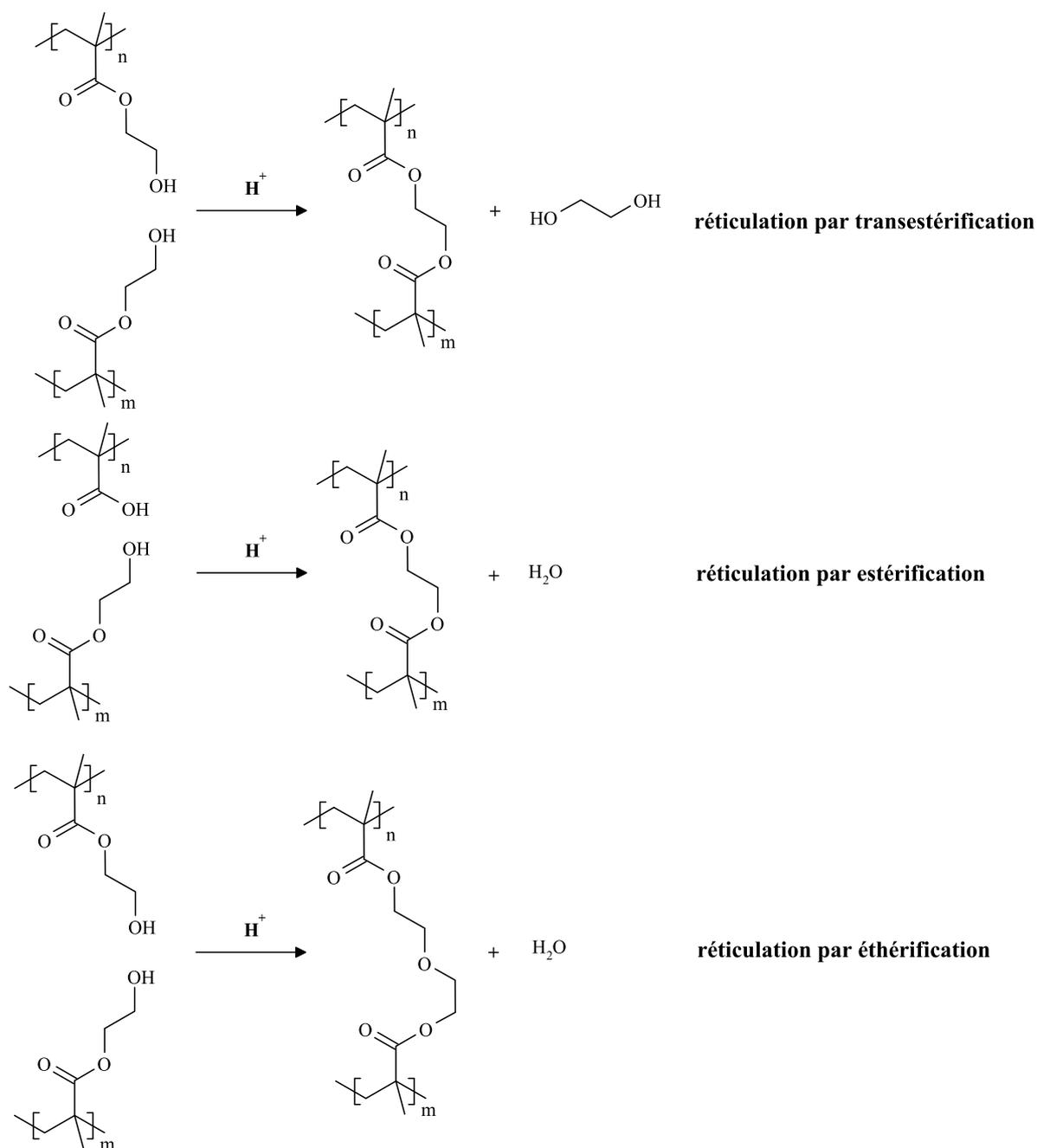


Figure II.41 : Schéma de réaction de réticulation du 2-hydroxyéthyl méthacrylate par transestérification, estérification et étherification

En 2003, les travaux de Hattori pour Hitachi [47] ont porté sur une étude plus complète des lactones et hydroxy acides pour leur utilisation dans les résines ArF. L'oxydation par la réaction de Baeyer-Villiger [48] a été testée pour transformer des γ , δ et ϵ -lactones en hydroxy acides correspondants. Le suivi par RMN du proton a permis de montrer la possible oxydation de certaines lactones ainsi que leur estérification en milieu acide. Il ressort de ces travaux qu'une résine similaire à une résine positive 193 nm (figure II.42) possède la solubilité requise dans des développeurs classiques et les auteurs montrent des résolutions jusqu'à 120 nm.

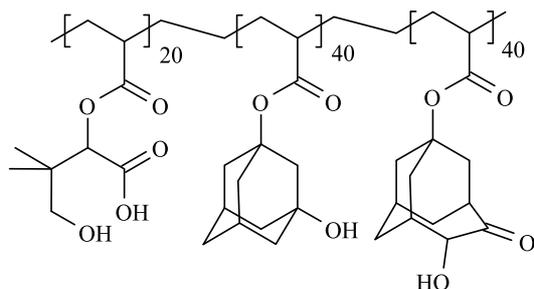


Figure II.42 : Résine développée chez Hitachi basée sur l'estérification d'un γ -hydroxy acide du poly(1-acryloyloxy-2,2-diméthyl- γ -butyrolhydroxyacide-co-3-hydroxy-1-acryloyloxy-adamantane-co-adamantane lactone acrylate)

→ La déshydratation (figure II.43) [49] et le réarrangement pinacolique (figure II.44) [50] ont également été adaptés pour la lithographie 193 nm.

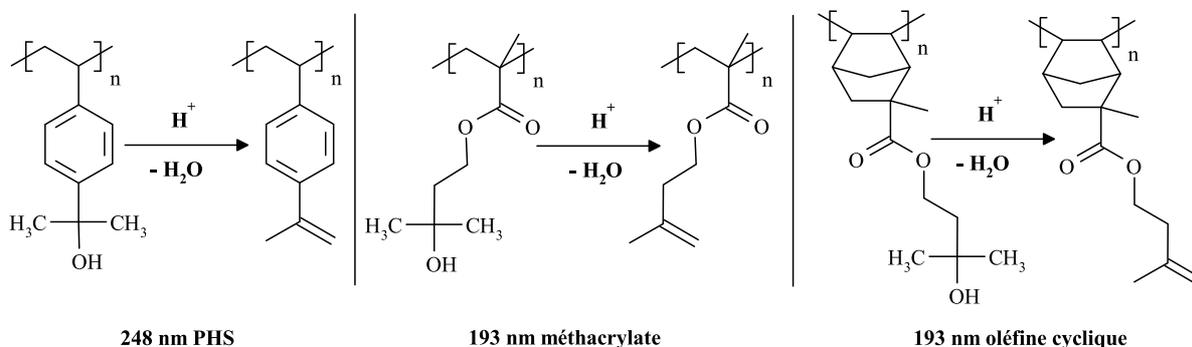


Figure II.43 : Réaction de déshydratation pour des résines modèle 248 nm PHS, 193 nm méthacrylique et 193 nm oléfine cyclique (d'après [49])

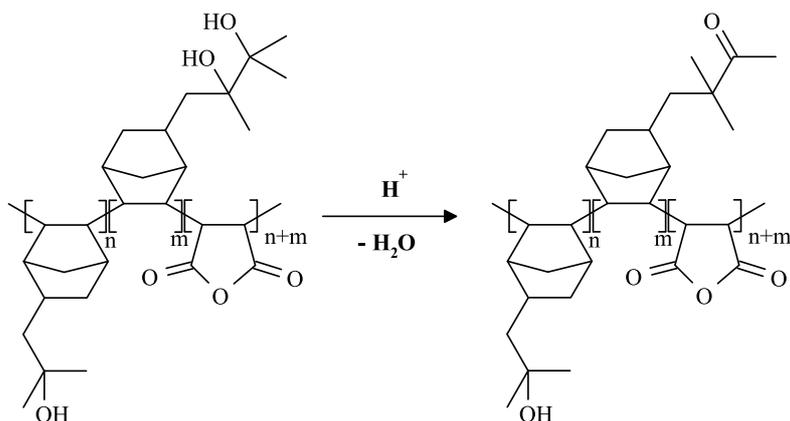
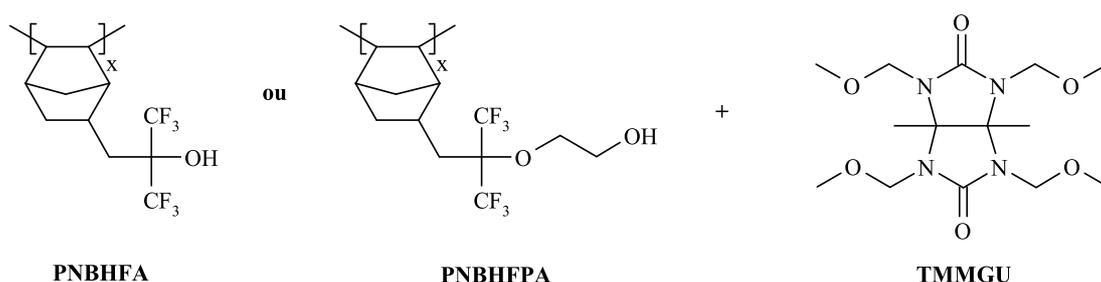


Figure II.44 : Résine négative 193 nm utilisant le réarrangement pinacolique (d'après [50])

Les homopolymères de résine 193 nm obtenus par Fu (figure II.43) ne sont pas développables dans un développeur aqueux basique, contrairement aux terpolymères proposé par Cho (figure II.44) qui possèdent de bonnes propriétés lithographiques sans distorsion de motifs.

II.4.2.6. Les résines négatives 157 nm

L'université du Texas a également travaillé en collaboration avec SEMATECH et Clariant sur des résines négatives 157 nm [51]. Les polymères polaires fluorés possédant de bonnes propriétés de dissolution dans le développeur aqueux basique [52], les problèmes de pontages étaient supposés être moins importants pour les résines 157 nm. La résine proposée par Conley utilise un dérivé plus polaire du TMGU, le 1,3,5,7-tétrakis(méthoxyméthyl)-4,8-diméthyl glycoluryle (TMMGU) pour réticuler un poly(norbornane hexafluoroalcool) (PNBHFA) ou un fluoroalcool ou le groupe OH a été éloigné des atomes de fluor (PNBHFPFA) (figure II.45) avec des résolutions allant jusqu'à 80 nm avec un masque PSM.

Figure II.45 : Résines 157 nm proposées par Conley *et al.* utilisant du PNBHFA et du TMMGU

Les études de résines négatives ont largement diminué depuis 2003, les systèmes développés se heurtant très souvent à des problèmes liés à la nature réticulée des motifs imprimés : gonflement et résidus non développés.

En 2003, Rohm & Haas Electronic Materials (RHEM) fait état d'une résine acrylique basée simultanément sur la réticulation par le TMMGU et le changement de solubilité par conversion de

groupement OH acides en produits moins polaires sans préciser la composition du polymère utilisé [53].

La dernière publication concernant une résine négative 193 nm a été faite suite à une collaboration entre IBM et JSR (Japan Synthetic Rubber) en 2004 [54]. Les auteurs cherchaient à obtenir une résine comparable en termes de propriétés lithographiques et de résistance à la gravure à une résine positive. Trois paramètres qui semblaient importants ont été intégrés pour concevoir une résine négative performante :

- minimiser la différence de dose qu'il existe entre l'énergie nécessaire pour former un gel et l'énergie souvent plus importante pour arriver à obtenir les motifs ;
- réduire la masse molaire initiale du polymère pour réduire les problèmes de pontage des motifs ;
- utiliser des monomères qui ne favorisent pas la pénétration du développeur dans la matrice, supposé responsable du gonflement des motifs.

Ils reprennent donc l'idée d'un fluoroalcool méthacrylique alicyclique d'un pKa bien inférieur à l'acide acrylique ou à des monomères possédant une fonction acide carboxylique pour la solubilité dans le développeur. L'incorporation de fluor dans la composition de la résine se fait au détriment de la résistance à la gravure comme suggéré par la formule I.13. La nucléophilie du fluoroalcool étant trop faible pour permettre une réaction suffisante avec un agent de réticulation, comme formulé précédemment par Conley *et al.*, ce monomère est copolymérisé avec un ou plusieurs monomères possédant des fonctions OH plus nucléophiles. Ces comonomères servent en même temps à augmenter la résistance à la gravure du polymère et à régler la de Tg. La formule générale de la résine IBM/JSR est présentée sur la figure II.46, l'agent de réticulation utilisé est le TMGU.

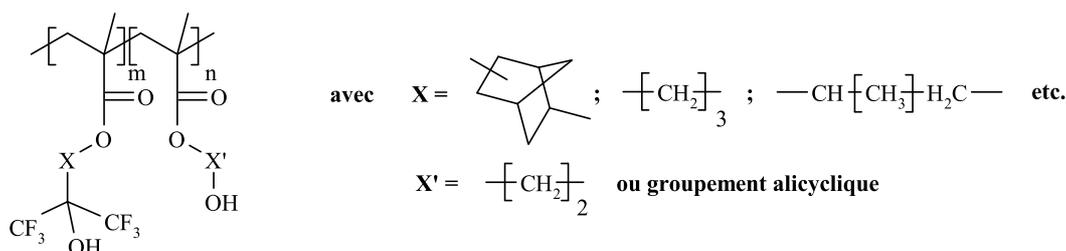


Figure II.46 : Résine négative méthacrylique 193 nm IBM/JSR

II.4.3 Les quencheurs

L'amplification chimique joue un rôle primordial pour l'obtention de motifs par lithographie optique avec des longueurs d'onde de plus en plus petite. La génération d'une seule molécule d'acide permet de déprotéger de l'ordre d'un millier de groupements protecteurs et ainsi permettre des doses d'exposition raisonnables. L'acide présent dans la couche de résine peut diffuser plus ou moins loin et ainsi créer des volumes de déprotection de taille variable selon la nature de la résine. Ces volumes possédant des propriétés de dissolution différentes, provoquant des inhomogénéités lors du

développement. La combinaison de plusieurs PAG permet de stabiliser la diffusion par rapport à des paramètres de procédé comme les températures de recuit mais cela ne permet pas de contrôler la longueur de diffusion de l'acide.

Actuellement, un des problèmes clé à résoudre pour les résines à amplification chimique est la rugosité de ligne obtenue par lithographie. Celle-ci influence les caractéristiques électriques des circuits fabriqués provoquant des pertes énergétiques et l'échauffement des puces fabriquées. Cette rugosité est liée à la dissolution des parties partiellement exposées en bord de lignes. En fonction de la taille des sphères déprotégées, on peut obtenir de la topologie sur les parois des motifs. Ces variations sont quantifiées par deux paramètres : la rugosité de ligne, ou "Line Edge Roughness" (LER) et la variation de la largeur d'une ligne ou "Line Width Roughness" (LWR) illustrées sur la figure II.47.

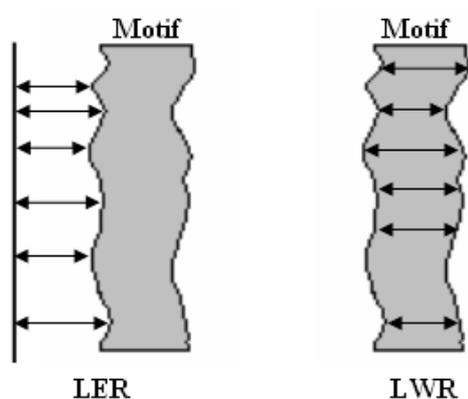
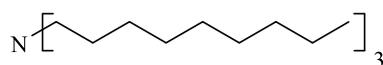
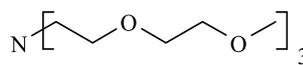


Figure II.47 : illustration de la LER et de la LWR

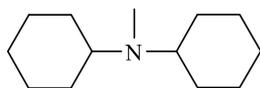
Une solution envisagée pour limiter la longueur de diffusion est l'utilisation d'une contamination basique contrôlée des couches de résine par des agents piégeant l'acide : les quencheurs [55]. Quelques exemples de quencheurs rencontrés dans les formulations de résines 193 nm sont donnés sur la figure II.48.



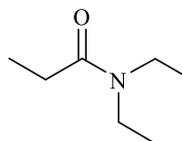
Trinonylamine



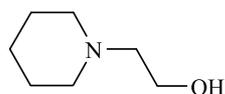
Tris[2-(2-méthoxyéthoxy)éthyl]amine



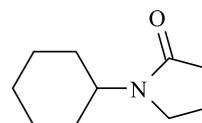
N,N-Dicyclohexylméthylamine



N,N-Diéthylpropionamide



1-(2-Hydroxyéthyl)piperidine



1-Cyclohexyl-2-pyrrolidone

Figure II.48 : Exemples de quencheurs pour des formulations de résines 193 nm

Les quencheurs sont choisis pour être distribués uniformément dans la résine et pour leur capacité à réduire la longueur de diffusion de l'acide dans la couche de résine. L'introduction de quencheurs d'acide dans la résine se fait au détriment de sa sensibilité. Des doses plus importantes sont alors nécessaires pour insoler les plaques et le "throughput" (temps de cycle) s'en trouve affecté.

Pour limiter l'action des quencheurs aux zones partiellement et non exposées, de nouvelles molécules qui perdent leur capacité à capter un proton lorsqu'elles sont insolées, voire qui produisent un acide ont été développées (figure II.49) [30].

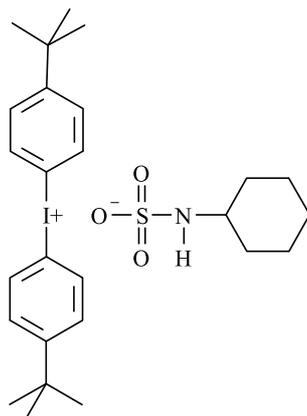


Figure II.49 : Exemple de base capable de produire un acide lors d'une exposition

L'acide produit possède un pKa qui varie avec la température à cause de la nature zwitterionique de l'acide sulfamique produit. Il n'est cependant pas suffisamment puissant pour catalyser la déprotection de groupements à forte énergie d'activation.

Conclusion

Dans le chapitre II nous avons présenté les différents composants d'une résine à amplification chimique ainsi que la chimie des polymères et de PAG. Nous avons pu observer que la chimie des résines positives a évolué vers des copolymères acryliques ou méthacryliques possédant des groupements ayant chacun un rôle précis. Les résines négatives ne possèdent pas de groupements résistant à la gravure et le changement de solubilité, nécessaire pour la production des motifs, se fait par réticulation des chaînes polymères. Dans les chapitres suivants, nous allons étudier le comportement de résines vis-à-vis d'un plasma de gravure afin de déterminer les mécanismes liés à leurs propriétés de masquage. En particulier, nous suivrons les évolutions dans la composition chimique de la résine et discuterons des implications de ces modifications.

Bibliographie Chapitre II

- [1] C. Mack *et al.*, “Fundamental Differences Between Positive and Negative Tone Imaging”, *Microlithography World*, juillet/août 1992,
- [2] T. Brunner *et al.*, “Optimum Tone for Various Feature Types: Positive Versus Negative”, *Proc. of SPIE*, vol. 4345, p. 30, 2001
- [3] W. Brunsvold *et al.*, “Further Improvements in CGR Formulation and Process”, *Proc. of SPIE*, vol. 2195, p. 329, 1994
- [4] M. Fujimoto *et al.*, “Comparison between Optical Proximity Effect of Positive and Negative Tone Patterns in KrF Lithography”, *Proc. of SPIE*, vol. 3051, p. 739, 1997
- [5] H. Gokan *et al.*, “Dry Etch Resistance of Organic Materials”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 130, p. 143, 1983
- [6] R. Kuntz *et al.*, “Limits to Etch Resistance for 193 nm Single Layer Resists”, *Proc. of SPIE*, vol. 2724, p. 365, 1996
- [7] S. Kishimura *et al.*, “New 157-nm Resist Platform Based on Etching Model for Fluoropolymers”, *Proc. of SPIE*, vol. 4690, p. 200, 2002
- [8] T. Wallow *et al.*, “Development of an Incremental Structural Parameter Model for Predicting Reactive Ion Etch Rates of 193-nm Photoresist Polymer Platforms”, *Proc. of SPIE*, vol. 3678, p. 26, 1999
- [9] C. Willson, “Resist for Deep UV Lithography”, *SPIE Professional Development Course SC103*, février 2006
- [10] J. Crivello *et al.*, “Diaryliodonium Salts, A New Class of Photoinitiators for Cationic Polymerisation”, *Macromolecules*, vol. 10, p. 1307, 1977
- [11] J. Crivello *et al.*, “Photoinitiated Cationic Polymerization with Triarylsulfonium Salts”, *J. Pol. Sci., Pol. Chem.*, vol. 17, p. 977, 1979
- [12] G. Smith *et al.*, U.S. patent n° 3779778, 1973
- [13] H. Ito *et al.*, U.S. patent n° 4491628, 1985
- [14] W. Hinsberg *et al.*, “Influence of Polymer Properties on Airborne Chemical Contamination of Chemically Amplified Resists”, *Proc. of SPIE*, vol. 1925, p. 43, 1993
- [15] P. Paniez *et al.*, “Origin of Delay Times in Chemically Amplified Positive DUV Resists”, *Proc. of SPIE*, vol. 2195, p. 14, 1994
- [16] J. Shaw *et al.*, “Negative Photoresist Lithography”, *IBM J. res. Develop.*, vol. 41, n° 1/2, janvier/mars, 1997
- [17] S. Nonogaki *et al.*, “Azide Phenolic Resin Resists Sensitive to Visible Light”, *Proc. of SPIE*, vol. 539, p.189, 1985
- [18] W. Feely *et al.*, “The Role of the Latent Image in a New Dual Image, Aqueous Developable, Thermally Stable Photoresist”, *Polym. Engin. Sci.*, vol. 26, 16, p. 1101, 1986
- [19] W. Feely *et al.*, “Microplastic Structures”, *Proc. of SPIE*, vol. 631, p. 48, 1986

- [20] J. Thackeray *et al.*, “Deep UV ANR Photoresists for 248 nm Excimer Laser Photolithography”, Proc. of SPIE, vol. 1086, p. 34, 1989
- [21] R. Allen *et al.*, “High Speed, Aqueous Developing Negative Resist Based on Triflic Acid Catalized Epoxy Polymerization”, Proc. of SPIE, vol. 1672, p. 513, 1992
- [22] E. Reichmanis *et al.*, “Chemical Amplification Mechanisms for Microlithography”, Chem. Mater., vol. 3, p. 394, 1991
- [23] R. Allen *et al.*, “High Performance Acrylic Polymer for Chemically Amplified Photoresist Applications”, J. Vac. Sci. Tech., vol. B9 (6), p. 3357, 1991
- [24] Y. Kaimoto, “Alicyclic Polymer for ArF and KrF Excimer Resist Based on Chemical Amplification”, Proc. of SPIE, vol. 1672, p. 66, 1992
- [25] R. Kunz *et al.*, “Acid Catalyzed Single Layer Resists for ArF Lithography”, Proc. of SPIE, vol. 1925, p. 167, 1993
- [26] Y. Kamon *et al.*, “Newly Developed Acrylic Copolymers for ArF Photoresist”, Proc. of SPIE, vol. 4690, p. 615, 2002
- [27] Y. Choi *et al.*, “Polarity effects of Polymer on the 193 nm Resist Performance”, Proc. of SPIE, vol. 5039, p. 781, 2003
- [28] M. Rahman *et al.*, “Cycloolefin / Maleic Anhydride Copolymers for 193-nm Resist Compositions”, Proc. of SPIE, vol. 3678, p. 1193, 1999
- [29] M. Rahman *et al.*, “Cycloolefin / Maleic Anhydride Copolymers for 193-nm Resist compositions”, Proc. of SPIE, vol. 3999, p. 220, 2000
- [30] O. Nalamasu *et al.*, “193 nm Single Layer Strategies, Concepts and Recent Results”, J. Vac. Sci. Technol., vol. B16 (6), p. 3716, novembre/décembre 1998
- [31] S. Choi *et al.*, “Design and Synthesis of New Photoresist Materials for ArF Lithography”, Proc. of SPIE, vol. 3999, p. 54, 2000
- [32] T. Wallow *et al.*, “Reactive Ion Etching of 193 nm Resist Candidates: Current Platforms; Future Requirements”, Proc. of SPIE, vol. 3333, p. 92, 1998
- [33] R. Allen *et al.*, “Design of an Etch Resistant Cyclic Olefin Photoresist”, Proc. of SPIE, vol. 3333, p. 463, 1998
- [34] J. Opitz *et al.*, “Lithographic Characteristics of 193 nm Resists Imaged at 193 nm and 248 nm”, Proc. of SPIE, vol. 3333, p. 571, 1998
- [35] I. Rushkin *et al.*, “Thermal Properties of COMA Materials”, Proc. of SPIE, vol. 4345, p. 131, 2001
- [36] H. Yoshino *et al.*, “193 nm Chemically Amplified Resists Based on Poly(norbornene-*alt*-maleic anhydride) with Plasticizing Additives”, Proc. of SPIE, vol. 3999, p. 112, 2000
- [37] R. Kunz *et al.*, “Outlook for 157 nm Resist Design”, Proc. of SPIE, vol. 3678, p. 13, 1999
- [38] R. Hung *et al.*, “Resist Materials for 157 nm Microlithography”, Proc. of SPIE, vol. 4345, p. 385, 2001

- [39] H. Ito *et al.*, “Polymer Design for 157 nm Chemically Amplified Resists”, Proc. of SPIE, vol. 4345, p. 273, 2001
- [40] T. Naito *et al.*, “Negative Type Chemically Amplified Resists for ArF Excimer Laser Lithography”, Proc. of SPIE, vol. 3333, p. 503, 1998
- [41] S. Iwasa *et al.*, “ArF Chemically Amplified Negative Resist Using Alicyclic Epoxy Polymer”, J. Photopolym. Sci. Technol., vol. 11 (3), p. 507, 1998
- [42] H. Hada *et al.*, “Chemically Amplified Negative Tone Resist Using Novel Acryl Polymer for 193 nm Lithography”, Proc of SPIE, vol. 3678, p. 676, 1999
- [43] C. Diakoumakos *et al.*, “Negative meth(acrylate) Resist Materials Based on Novel Crosslinking Chemistry”, Microelectronic Engineering, vol. 57-58, p. 539, 2001
- [44] C. Diakoumakos *et al.*, “Free Radical Synthesis of Narrow Polydispersed 2-hydroxyethyl Methacrylate Based Tetrapolymers for Dilute Aqueous Base Developable Negative Photoresists”, Polymer, vol. 43, p. 1003, 2002
- [45] T. Hattori *et al.*, “Micro Swelling Free Negative Resists for ArF Excimer Laser Lithography Utilizing Acid Catalyzed Intramolecular Esterification”, Proc. of SPIE, vol. 3678, p. 411, 1999
- [46] T. Hattori *et al.*, “Design, Synthesis and Evaluation of a Novel Amphiphilic Alicyclic Polymer Having γ -Hydroxy Acid Structure”, Chem. Mater., vol. 10, p. 1789, 1998
- [47] T. Hattori *et al.*, “Development of High Performance Negative Tone Resist for 193 nm Lithography”, Proc. of SPIE, vol. 5039, p. 175, 2003
- [48] G. Mehta *et al.*, “Synthetically Useful Baeyer-Villiger Oxidations with Hydrogen Peroxide / Acetic Acid Reagent”, Synthesis, vol. 6, n° 404, 1975
- [49] S. Fu *et al.*, “Negative Tone Cycloolefin Photoresist for 193 nm Lithography”, Proc. of SPIE, vol. 4345, p. 751, 2001
- [50] S. Cho *et al.*, “Negative Tone 193 nm Photoresist”, Proc of SPIE, vol. 3999, p. 62, 2000
- [51] W. Conley *et al.*, “Negative Photoresist for 157 nm Microlithography; A Progress Report”, Proc. of SPIE, vol. 4690, p. 94, 2002
- [52] T. Ishikawa *et al.*, “The Dissolution Behavior of Tetrafluoroethylene Based Fluoropolymers for 157 nm Resist Materials”, Proc. of SPIE, vol. 5376, p. 169, 2004
- [53] N. Pugliano *et al.*, “Negative Tone 193 nm Photoresist”, Proc. of SPIE, vol. 5039, p. 698, 2003
- [54] K. Pattel *et al.*, “IBM-JSR Negative Tone Resist: Polymer Design, Material Properties and Lithographic Performance”, Proc. of SPIE, vol. 5376, p. 94, 2004
- [55] D. Kim *et al.*, “Effects of Quencher Ability on Profile in Chemically Amplified Resist Systems”, Proc. of SPIE, vol. 5039, p. 1086, 2003

Chapitre III :
Comportement à la
gravure des résines à
amplification
chimique

Chapitre III : Comportement à la gravure des résines à amplification chimique

Le procédé lithographique est de plus en plus exigeant envers les résines à amplification chimique : non seulement ces dernières doivent pouvoir répondre aux attentes lithographiques en termes de résolution, mais également à celles imposées par les étapes de gravure ou d'implantation. En même temps, le procédé de fabrication des circuits intégrés requiert des qualités supplémentaires qui étaient annexes lorsque les dimensions des lignes visées étaient plus faibles de la part des résines. En effet, la lithographie 193 nm est la première lithographie à être entièrement destinée à fabriquer des motifs de taille inférieure à la longueur d'onde utilisée pour l'insolation. Avec le prolongement de la durée de vie de la lithographie ArF grâce à la lithographie par immersion, il est certain que les résines à amplification chimique 193 nm vont être utilisées jusqu'au nœud 45 nm, voire 32 nm. Ceci implique non seulement que les résines vont devoir être capables de reproduire des lignes denses de 32 nm avec des variations inférieures à 1,3 nm (3σ), mais également que la rugosité de ligne doit être inférieure à 3 nm (3σ). Une fois cet objectif atteint, il faudra encore pouvoir transférer ces motifs dans les sous-couches et, au final, dans le silicium. Actuellement, il n'y a pas de solution technologique triviale à ces problèmes et l'industrie de la microélectronique aussi bien que les fabricants de résines cherchent des matériaux et des procédés viables pour une production à grande échelle de composants microélectroniques.

Depuis longtemps, les chercheurs ont discuté des avantages des résines négatives par rapport à leurs concurrentes positives. Les points clés qui ressortent sont souvent liés à l'utilisation d'un réticule de tonalité opposée, ce qui permet d'obtenir pour les résines négatives (cf. chapitre II.1) :

- une image aérienne plus adaptée pour la réalisation de certains motifs ;
- une correction de proximité optique facilitée par une réduction du biais ;
- une réduction des défauts de changement de saut de phase lors de l'utilisation de masques PSM.

Ces avantages, additionnés à l'absence d'une résine positive adaptée à la lithographie pour les nœuds technologiques futurs, ont motivé l'étude des résines négatives pour leur utilisation éventuelle en lithographie 193 nm.

III.1. Les résines de référence

Les premières résines utilisées à grande échelle pour la production de circuits intégrés étaient des résines négatives (cf. chapitre II). Leur succès a principalement été limité par des problèmes de déformations des motifs obtenus après développement. En effet, le caractère réticulé associé à cette tonalité de résine, les rend sujettes au gonflement par le solvant utilisé lors de la révélation des motifs. Qu'elles soient destinées à un développement par un solvant organique ou aqueux, les résines expérimentales négatives décrites dans la littérature sont quasiment toujours limitées par des phénomènes de “wiggling”, c'est-à-dire de lignes rendues sinueuses, ou de “swelling” lorsqu'il s'agit

de gonflement moins important. Le pontage des lignes, ou “micro-bridging”, est dû à des zones de solubilité réduite, tout comme certains défauts qui peuvent se redéposer sur la plaque pendant le développement.

Plus récemment, un des derniers efforts pour mettre au point une résine négative 193 nm a été publié par une équipe IBM / JSR. Leur résine méthacrylique utilise des monomères qui favorisent la dissolution et minimisent le gonflement.

Cependant, très peu de travaux sont réalisés pour développer et améliorer les résines négatives ; les fabricants se focalisent sur le développement de résines positives afin d'atteindre les objectifs fixés par l'ITRS. Parallèlement, ils doivent faire face à de nouveaux problèmes liés à l'utilisation d'un liquide d'immersion lors de l'exposition.

III.1.1. Choix des résines étudiées

L'objectif de ces études a été d'analyser les résines négatives pour la lithographie 193 nm. Pour mener à bien ces travaux, il a donc fallu d'une part choisir des résines négatives que l'on souhaite tester et, d'autre part, des résines positives comme points de comparaison. On pourra ainsi déterminer, en confrontant les deux tonalités, si une résine négative 193 nm peut être utilisée pour les étapes critiques du procédé de fabrication des circuits en microélectronique.

Tout comme la résine Novolac (365 nm) a été une référence pour des études de gravure lors de l'introduction des résines phénoliques 248 nm, les résines 248 nm sont utilisées comme référence pour les résines 193 nm. La grande variété dans les chimies des résines 193 nm, comme les chimies acryliques, méthacryliques, alicycliques, oléfines cycliques, vinyl éthers ainsi que toutes les résines basées sur des polymères hybrides, impose l'utilisation d'une résine témoin comme point de comparaison pour la gravure [1].

Les résines 248 nm, premières résines à amplification chimique, ont largement été utilisées par l'industrie de la microélectronique et ont donc fait l'objet de nombreuses études. Leur bonne résistance à la gravure est due à la grande proportion de monomères styréniques dans la composition du polymère constituant la résine.

La résine 248 nm de référence choisie pour cette étude est la résine commerciale RPref. Développée à partir de deux résines étant des copolymères de PHS / tBuA comme la résine ESCAP d'IBM (figure I.42), la résine RPref est un terpolymère PHS / PS / tBuA (figure III.1).

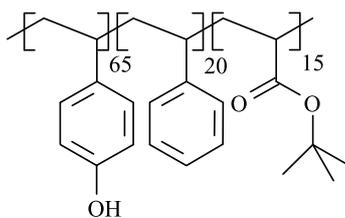


Figure III.1 : Résine RPref

La résistance à la gravure de cette résine a été améliorée, par rapport à celles qui l'ont précédée, en introduisant une petite quantité de styrène dans la composition du polymère.

Trois résines positives 193 nm utilisées à STMicroelectronics ont été ajoutées à cette étude :

- la résine RP₁ a été la première résine 193 nm utilisée en production, elle a été introduite à STMicroelectronics à Crolles en 2000. C'est la première résine de référence ayant servi à la fabrication de lignes pour le nœud 120 nm. Le polymère qui entre dans la composition de la résine est un terpolymère MAMA, de MvLMA et d'un groupement proche du 3-hydroxy-1-méthacryloyloxy adamantyle (figure III.2) comme la résine Clariant présentée dans le chapitre II ;

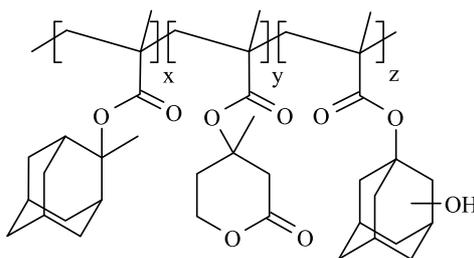


Figure III.2 : Polymère de la résine RP₁ (terpolymère MAMA / MvLMA / Adamantanol)

- la résine RP₂ est une résine dédiée à la réalisation de contacts pour le nœud 90 nm ;
- la résine RP₃ est la résine du procédé de référence (POR) pour la lithographie des lignes pour les nœuds 90 nm et 65 nm. Elle a été sélectionnée pour sa faible sensibilité aux variations de température de PEB et utilise des groupements à plus faible énergie d'activation.

Toutes ces résines ont fait leurs preuves et ont démontré les qualités de lithographie et de gravure nécessaires à la réalisation de lignes, de contacts ou de niveaux métal avec des dimensionnels denses ou relâchés pour les nœuds 120 nm et 90 nm.

Le choix des résines négatives étudiées a été limité par l'absence de résines commerciales négatives 193 nm. Toutes les résines étudiées sont donc des résines expérimentales : leurs formulations ne sont pas considérées comme optimisées et elles sont toujours en cours de développement chez les fabricants.

Début 2004, seulement deux fabricants proposaient des résines expérimentales négatives pour la lithographie 193 nm .

Le premier propose alors sa résine RN₁. La dernière publication sur les résines négatives de 2003 [2] laisse supposer que la résine est basée sur deux mécanismes complémentaires pour assurer le changement de dissolution durant l'étape d'insolation et de recuit de PEB. D'une part, la résine est réticulée, probablement avec un agent de réticulation comme le TMMGU et, d'autre part, la résine semble posséder des unités capables de subir un changement de polarité afin de réduire la solubilité du polymère dans le développeur aqueux basique.

Au cours de ces travaux de thèse, le fabricant nous a proposé deux autres résines expérimentales : la résine RN₃ et la résine RN₄. La résine RN₂ utilise un polymère modifié de la résine RN₁ pour améliorer la résolution, la profondeur de champ ainsi que l'érosion de la résine, c'est-à-dire la perte d'épaisseur malgré la réticulation lors de l'exposition. Cependant, les monomères utilisés sont identiques pour ces deux générations de résine. La résine RN₃ qui a succédé à la RN₂ est uniquement une modification de la formulation pour améliorer l'allure des motifs imprimés.

Ce fabricant a abandonné le développement de résines négatives courant 2006 pour se concentrer sur le développement de résines positives destinées à la lithographie par immersion. Une collaboration a cependant permis d'obtenir la composition de la résine RN₁ qui est présentée sur la figure III.3.

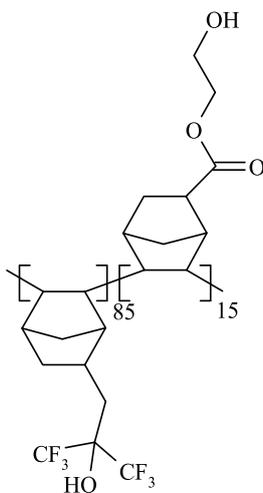


Figure III.3 : Formule du copolymère NBHFA / HENBC utilisé dans la résine RN₁

Les bonnes propriétés de dissolution du premier monomère, le 3-bicyclo[2.2.1]hept-5-ène-(1,1,1)-trifluoro-2-trifluorométhylpropan-2-ol (NBHFA) ont été discutées par Conley [3]. Ce monomère permet le changement de polarité par une réaction de déshydratation comme présentée par Fu [4] (cf. figure II.43). Le NBHFA est cependant un mauvais nucléophile et ne permet pas une bonne réaction de réticulation : il faut donc ajouter un second monomère, le 2-hydroxyéthyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-ène-carboxylate (HENBC), oléfine cyclique équivalente du HEMA présenté dans le chapitre II (cf. tableau II.3) et qui permet la réticulation par un agent n'ayant pas été divulgué par le fabricant. La résistance à la gravure et la solubilité du polymère ont donc été améliorées en remplaçant les monomères

acryliques par des oléfines cycliques, issues pour une part du développement réalisé pour les résines 157 nm.

Le polymère utilisé dans la résine RN₃ est donc similaire à celui présenté dans la figure III.3 mais les chercheurs de ce fabricant ont sans doute changé les proportions des comonomères et la formulation, en particulier les PAG et les agents de réticulation.

Le second fabricant nous a proposé sa résine négative RN₇. Les résines RN₄, RN₅ et RN₆ sont des versions antérieures de la RN₇, basées sur une chimie acrylique. Il est intéressant de noter que pour ces générations de résine, il y a eu une optimisation du poids moléculaire pour une meilleure solubilité entre la RN₄ et la RN₅. Le passage de la RN₅ à la RN₆ a impliqué le changement d'un des monomères du terpolymère de la résine RN₅ pour augmenter la T_g et diminuer l'énergie d'activation de la réticulation. Pour les trois premières résines, l'agent de réticulation est le TMGU (cf. figure II.37). Suite au développement de la résine RN₇, les chercheurs de ce fabricant ont fait évoluer plusieurs fois leur résine négative pour en améliorer les caractéristiques lithographiques ainsi que la résistance à la gravure. Il a donc été possible d'avoir successivement accès aux résines RN₈, simple évolution de la formulation de la RN₇, puis à la RN₉ pour laquelle il y a eu un changement de la nature du polymère employé. Très rapidement la résine RN₉ a évolué vers sa dernière formulation optimisée en PAG, la RN₁₀, qui reprend le polymère de la RN₉. Il n'a pas été possible d'avoir accès à la structure chimique du polymère de toutes ces résines ni à l'agent de réticulation employé car ces composants concernent le dernier fabricant à conserver une partie de recherche dans les résines négatives 193 nm et ne souhaite donc pas divulguer son savoir-faire.

III.1.2. Critères d'étude des résines

Il y a plusieurs critères de sélection d'une résine à amplification chimique pour la lithographie 193 nm [5] :

- la transparence de la matrice polymère à la longueur d'onde d'insolation ;
- une T_g idéalement située entre 130 °C et 170 °C tout en restant inférieure à la température de dégradation thermique ;
- une grande sensibilité de la résine au rayonnement lors de l'insolation ;
- une bonne solubilité dans les solvants utilisés usuellement pour les résines à amplification chimique ainsi qu'une bonne stabilité temporelle ;
- une vitesse de dissolution linéaire dans un développeur aqueux basique.

Toutefois, les principales propriétés que doivent posséder les résines sont, comme le mot anglais "photoresist" l'indique, la capacité de reproduire une image dans la résine afin d'obtenir l'ensemble des motifs denses et isolés d'un circuit, ainsi qu'une résistance à la gravure suffisante pour transférer ces motifs dans le substrat. Ce sont donc sur ces deux objectifs que l'étude se concentrera, le but final étant de trouver une résine adéquate pour la fabrication de circuits intégrés. L'industrie de la microélectronique est prête à faire des concessions, si l'unique résine qui apporte une solution au

problème toujours plus critique de la lithographie requiert des changements mineurs dans le procédé lithographique, comme l'utilisation d'un développeur de normalité différente.

En ce qui concerne l'étude du comportement lithographique, les objectifs à atteindre sont clairement définis par la feuille de route de l'ITRS [6] : pour les nœuds 45 nm et 32 nm, il faut que la résine soit capable de produire des lignes denses de 45 nm et 32 nm. A ceci s'ajoutent les contraintes de rugosité de ligne, la LER et la LWR, qui doivent être inférieures à 2 nm (3σ) ainsi que le contrôle du dimensionnel de la ligne après lithographie avec un écart autorisé de 8 % de la taille visée. Pour atteindre ces objectifs, la lithographie 193 nm classique ne suffit plus et il faut avoir recours à d'autres techniques comme la lithographie par immersion. Cependant, il est tout de même intéressant d'évaluer les résines négatives en lithographie 193 nm à sec car elles pourraient trouver une application pour la fabrication de niveaux moins critiques du circuit microélectronique, qui nécessitent la réalisation de motifs de taille supérieure, tels que les niveaux d'implantation.

Le second point d'étude est donc la résistance à la gravure des résines 193 nm. La capacité des résines à résister à une étape de gravure plasma est primordiale pour la réalisation des empilements nécessaires lors de la fabrication d'un circuit intégré. Les résines 248 nm à base de PHS possèdent une tenue appropriée lors du transfert des motifs en résine dans le silicium. Malheureusement, le changement de longueur d'onde utilisé pour la lithographie a nécessité une modification de la nature du polymère utilisé dans les résines pour des raisons de transparence. La chimie acrylique choisie pour la nouvelle génération de résines n'est pas opaque à 193 nm mais présente une résistance à la gravure inférieure à celle des résines phénoliques. L'utilisation de groupements alicycliques greffés sur la chaîne principale permet d'améliorer la tenue des résines face à un plasma, mais la résistance à la gravure des résines 193 nm est insuffisante. L'approche initiale consistant à utiliser une unique couche de résine pour permettre le transfert des motifs n'est plus envisageable car les chimies de gravure utilisées ne sont pas assez sélectives. Une couche intermédiaire de masque dur est donc insérée entre la couche de résine et le substrat, permettant un premier transfert du motif de résine dans le masque dur qui, à son tour, sert de masque pour le transfert dans le substrat. Ce masque dur consiste en une couche d'oxyde de silicium qui est obtenu par traitement thermique des tranches de silicium. Pour cette raison, le critère d'étude de la résistance à la gravure des résines négatives s'est fait sur la base d'une gravure dite "gravure oxyde" ou "gravure masque dur". Dans la littérature, ce genre de gravure est très souvent utilisé pour comparer les propriétés des nouvelles résines développées à celles des anciennes générations [7, 8].

Comme nous l'avons abordé dans le chapitre I, la gravure plasma est une synergie entre une gravure chimique et une gravure physique. Le choix des gaz utilisés lors de l'étape de gravure détermine la chimie de gravure alors que l'utilisation d'une source radiofréquence détermine l'énergie apportée aux électrons et aux ions du plasma. Ces derniers sont responsables de la gravure physique.

La nécessité de graver un oxyde de silicium impose l'utilisation d'un gaz fluoré, tels que CF_4 , C_2F_4 , C_4F_8 , CH_2F_2 , CHF_3 etc., car le fluor forme avec le silicium des molécules volatiles permettant ainsi le retrait de matière. L'utilisation d'un gaz vecteur, tel que l'argon, est connue pour augmenter la vitesse

de gravure ainsi que la sélectivité de la gravure plasma. L'argon homogénéise le plasma en diluant les espèces réactives et uniformise ainsi la gravure sur toute la surface de la plaque. De plus, il favorise la dissociation des espèces réactives et permet de contrôler l'anisotropie de gravure par le bombardement d'ions Ar^+ [9].

Lors de la gravure plasma, il peut y avoir une redéposition de matière sur les flancs et les surfaces planes du masque de gravure et du substrat à graver (cf. figure I.11). Si dans certains cas il est désirable d'obtenir une couche de passivation sur les flancs des motifs, dans d'autres cas, la surépaisseur apportée par le dépôt est gênante, car elle modifie la dimension du masque de gravure et induit de la pente et des défauts dans les motifs transférés. Les couches déposées sont constituées de polymères fluorocarbonés provenant de produits de gravure de la couche de résine et des gaz de gravure. Dans le cas de la gravure masque dur, on utilise une puissance source généralement élevée pour obtenir la gravure de l'oxyde de silicium. Dans ces conditions, le dépôt de matière sur la surface et les flancs est généralement de l'ordre de quelques nanomètres. Pour s'affranchir des problèmes pouvant éventuellement être générés par la passivation, de l'oxygène est additionné en faible quantité au gaz de gravure.

La chimie de gravure choisie pour l'étude comparative des résines positives et négatives est une chimie standard employée pour la gravure masque dur. Les gaz et leur flux utilisés sont :

- C_4F_8 , 10 sccm (“Standard Cubic Centimeters per Minute”);
- Ar, 200 sccm ;
- CO, 50 sccm ;
- O_2 , 5 sccm.

Le monoxyde de carbone est introduit dans la chambre de gravure pour équilibrer le processus de dépôt et de retrait, par l'oxygène, de la matière organique déposée sur les surfaces des motifs.

La température des plaques à graver, fixée à 40 °C durant toute l'étape de gravure, est contrôlée par un refroidissement en face arrière des plaques. La puissance source est de 1500 W, permettant ainsi la gravure de l'oxyde de silicium avec une redéposition faible de matière.

La pression dans la chambre de gravure est fixée à 45 mT. C'est une pression qui a été optimisée pour la gravure du masque dur. Cependant, ce paramètre a généralement peu d'influence sur la gravure.

III.2. Performance de la résine de référence

La résine de référence, la RPref, est une résine 248 nm basée sur un polymère styrénique (cf. figure III.1). Il est généralement reconnu que la résistance à la gravure de cette résine est très bonne ; elle servira donc de référence pour l'étude des résines 193 nm [10].

Dans un procédé de production, l'étape de gravure est de l'ordre de quelques dizaines de secondes. Pour le nœud technologique actuel, ce temps est de 60 s. Pour l'évaluation préliminaire des résines, nous avons donc retenu deux temps de gravure : 30 s et 60 s, le temps plus court sera utilisé pour simuler les effets de la gravure pour les nœuds technologiques à venir. En effet, le temps de gravure dépend de la hauteur de masque dur que l'on a à graver et cette dernière dépend de l'application et de la dimension visée.

Deux paramètres sont donc importants lorsqu'on considère l'aspect gravure des résines : la résistance à la gravure et les déformations induites par cette étape.

III.2.1. Résistance à la gravure

Pour juger des capacités de résistance à la gravure d'une résine, on considère en général sa vitesse de gravure, qui donne une indication sur la capacité de la résine à résister au plasma. La vitesse de consommation de la résine est évaluée par la variation d'épaisseur avant et après une étape de gravure, mesurée par réflectométrie à 638,2 nm.

Pour cette résine, la vitesse de gravure est donnée dans le tableau III.1. Il est à noter ici que la vitesse de gravure reste constante pour les deux temps de gravure utilisés.

Temps de gravure	Vitesse de gravure
30 s	88 nm/min
60 s	86 nm/min

Tableau III.1 : Vitesse de gravure de la résine RPref pour 30 s et 60 s

La résine a également été analysée avant et après gravure masque dur en utilisant un spectromètre Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) de modèle QS2200 commercialisé par BIORAD (figure III.4). Les spectres présentés sont normalisés par rapport à l'épaisseur pour interpréter les changements subis par la résine durant l'étape de gravure considérée.

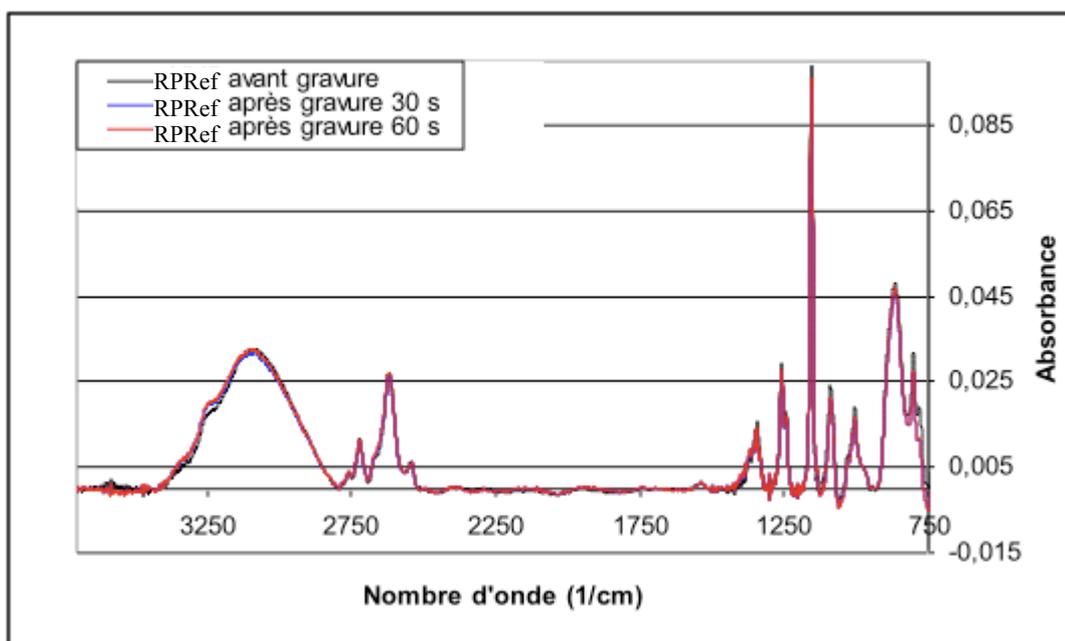


Figure III.4 : Spectres FTIR avant et après gravure (30 s et 60 s) de la résine RPref de référence

Pour la résine de référence, on peut noter une grande stabilité de la matrice polymère vis-à-vis de la chimie de gravure : la gravure n'induit pas de changement dans la résine.

En considérant la composition chimique de la résine RPref, nous avons cherché le spectre Infra-Rouge du poly(tBuMA) dans la littérature [11, 12] (figure III.5) pour le comparer à celui de la résine complète.

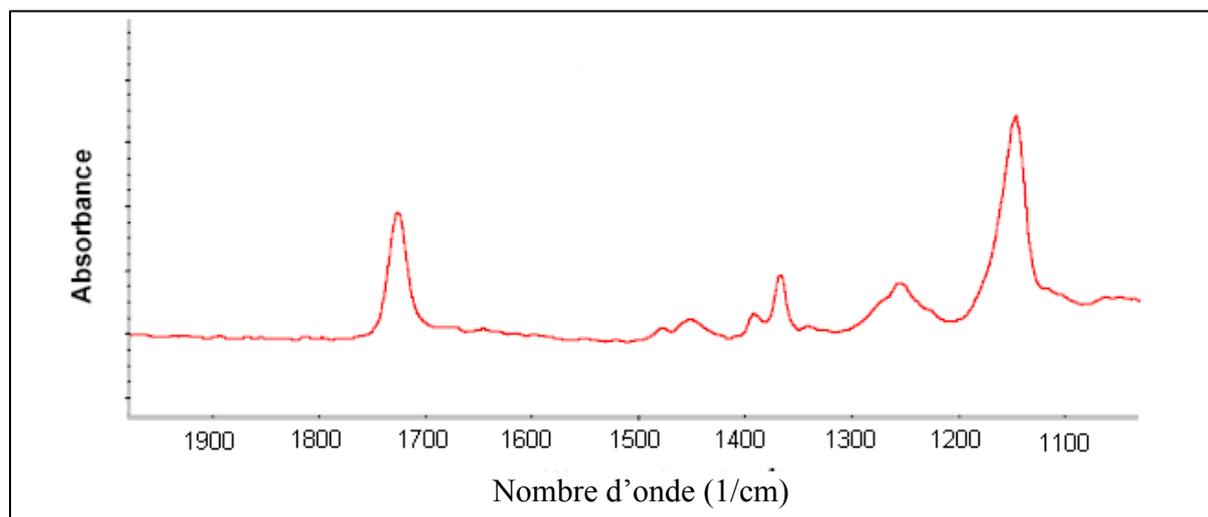


Figure III.5 : Spectre FTIR du poly(tBuMA), agrandissement de la région 1950 à 950 cm^{-1}

La faiblesse des résines acryliques vis-à-vis d'une gravure plasma étant connue [13], nous nous attendions à voir des modifications concernant les pics caractéristiques de ce monomère mais les différences entre les spectres de l'RPref avant et après gravure ne révèlent pas de dégradations liées au monomère vinylique (figure III.6).

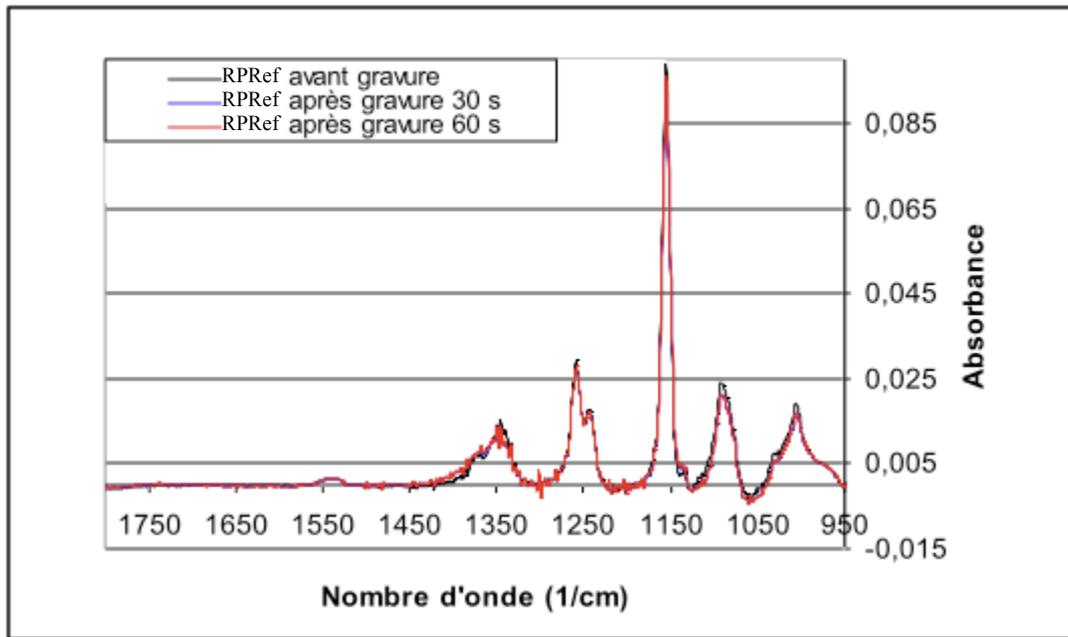


Figure III.6 : Spectres FTIR avant et après gravure (30 s et 60 s) de la résine RPreF 248 nm de référence, agrandissement de la région 1600 à 950 cm^{-1}

Pour mieux comprendre le spectre de la RPreF et attribuer les pics observés pour cette résine, nous avons réalisé les spectres du PHS et du PS (figure III.7 et III.8) à partir de PHS et de PS commerciaux (Aldrich, $M_w = 8000$ et 130000 respectivement) après dilution dans un solvant, du PGMEA, couchage (1000 RPM) et SB à 85°C pendant 60 s.

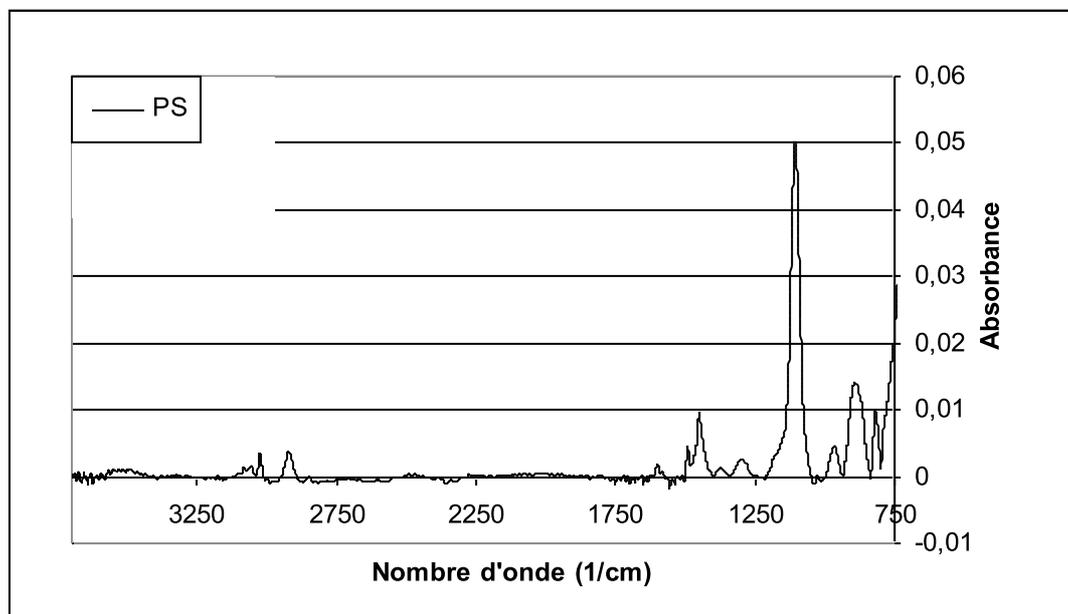


Figure III.7 : Spectre FTIR du PS 130k

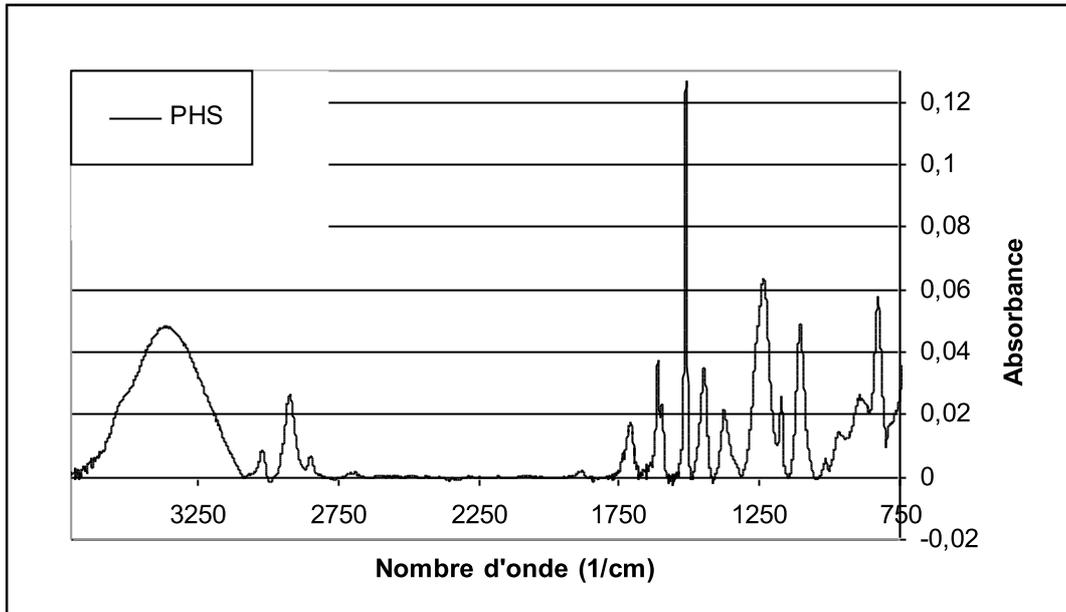


Figure III.8 : Spectre FTIR du poly(hydroxy styrène) 8k

En superposant le spectre de l'RPref à ceux du PHS et du PS, il est possible de reconstruire la résine de référence (figure III.9).

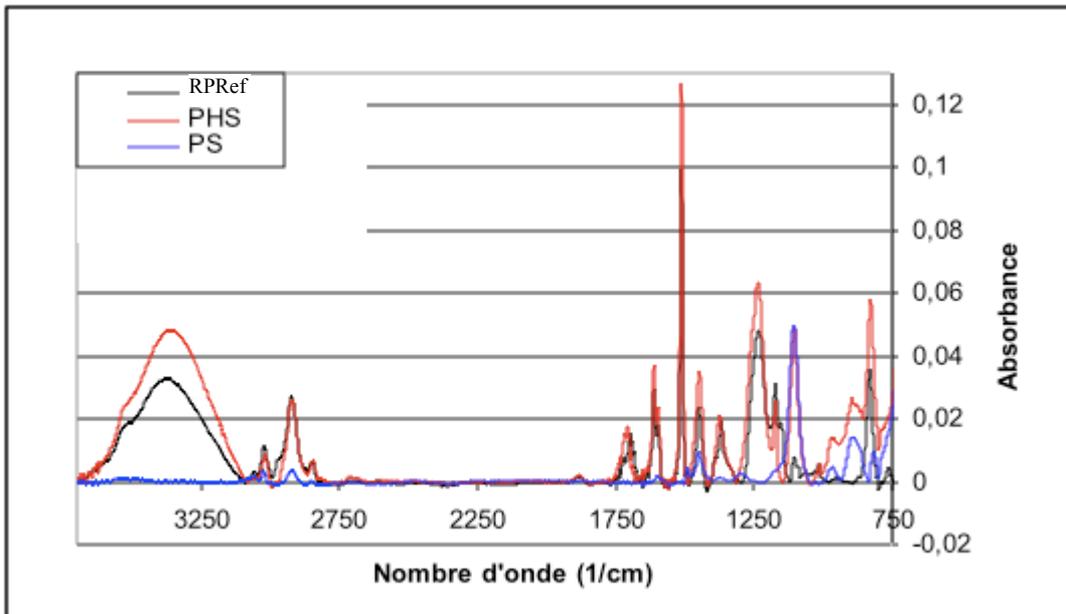


Figure III.9 : Superposition des spectres FTIR de l'RPref, du PHS et du PS

On remarque alors qu'il n'existe pas de pic spécifiquement attribuable au méthacrylate de tertiobutyle, soit parce que les pics coïncident avec un pic du PHS ou du PS, soit en raison de la faible quantité de ce comonomère dans la composition du polymère de l'RPref. Les dégradations qui pourraient être imputables au méthacrylate de tertiobutyle ne sont donc pas observables par FTIR.

La conclusion préliminaire, en se basant sur les spectres FTIR de la résine, serait que la gravure plasma n'entraîne pas de modification dans la chimie de l'RPreff et, par conséquent, dans celle du PS et du PHS. Ainsi, la résistance à la gravure provient bien du polymère styrénique et la gravure entraîne simplement une perte d'épaisseur due au retrait de matière.

III.2.2. Analyse thermique

Pour approfondir la compréhension du mécanisme de gravure, nous avons cherché à caractériser la résine gravée par deux méthodes d'analyse thermique : la microcalorimétrie différentielle modulée (MT-DSC) et la thermogravimétrie (TGA).

La première méthode permet de mesurer le flux de chaleur différentiel existant entre l'échantillon à analyser et une référence. Les variations du flux de chaleur mesurées permettent de détecter les phénomènes endothermiques ou exothermiques ayant lieu dans l'échantillon. Ceux-ci sont soit de nature irréversible (dégradation thermique, évaporation d'un composé) soit de nature réversible (variation de la capacité calorifique du milieu polymère au passage de la Tg).

Les thermogrammes DSC de la résine RPreff avant et après une étape de gravure oxyde de 60 s sont donnés sur la figure III.10.

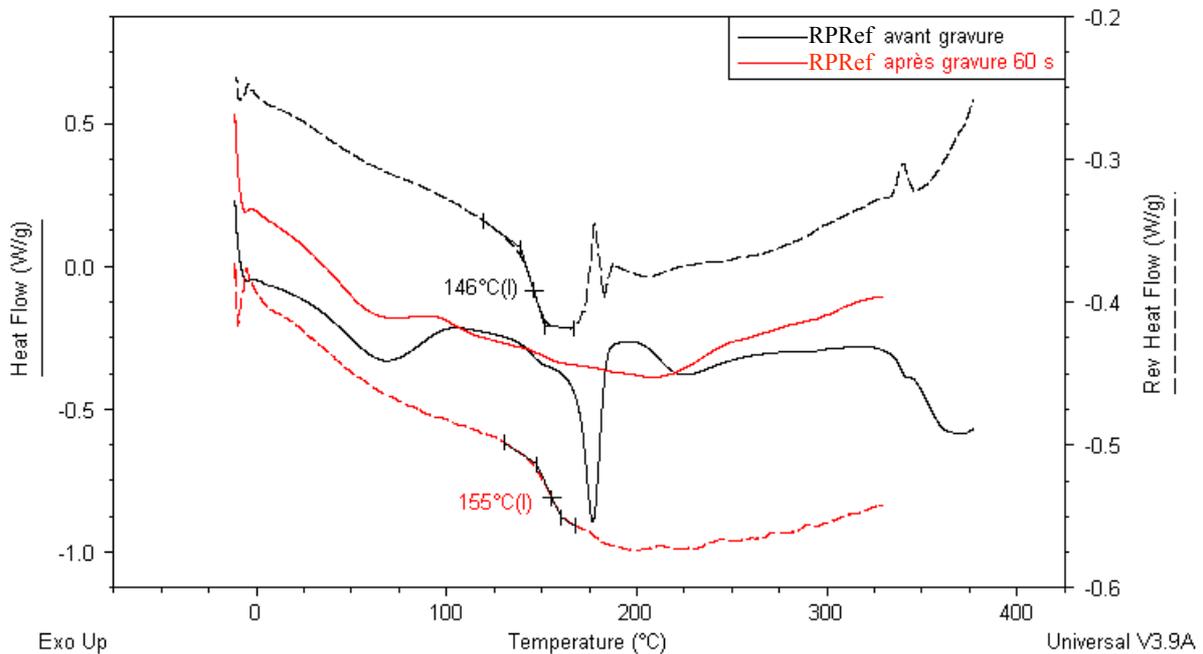


Figure III.10 : Thermogrammes DSC de la résine RPreff avant et après une étape de gravure oxyde de 60 s

L'interprétation de ces thermogrammes permet de constater qu'il existe un événement endothermique n'apparaissant pas sur le flux de chaleur réversible vers 180 °C. Ce pic n'est pas visible sur le thermogramme après gravure et correspond à une dégradation de la résine comme nous le verrons par des analyses complémentaires. La Tg est détectée sur le flux de chaleur réversible à

environ 146 °C avant gravure, et 155 °C après gravure, ce qui indique une modification du polymère lorsqu'il est soumis à un plasma.

Pour obtenir plus d'informations sur la nature des modifications de la résine, on utilise une seconde méthode qui permet de mesurer les variations de la masse d'un échantillon (perte ou gain) en fonction de la température : la TGA. Dans notre cas, une rampe linéaire de montée en température est appliquée à l'échantillon et on enregistre la courbe de variations de sa masse. Ces courbes fournissent des informations concernant la stabilité thermique, c'est-à-dire les températures à partir desquelles on observe des dégradations liées au dégagement d'un produit gazeux de l'échantillon.

Les thermogrammes TGA de la résine RPreff, avant et après une étape de gravure oxyde 60 s, sont présentés sur la figure III.11.

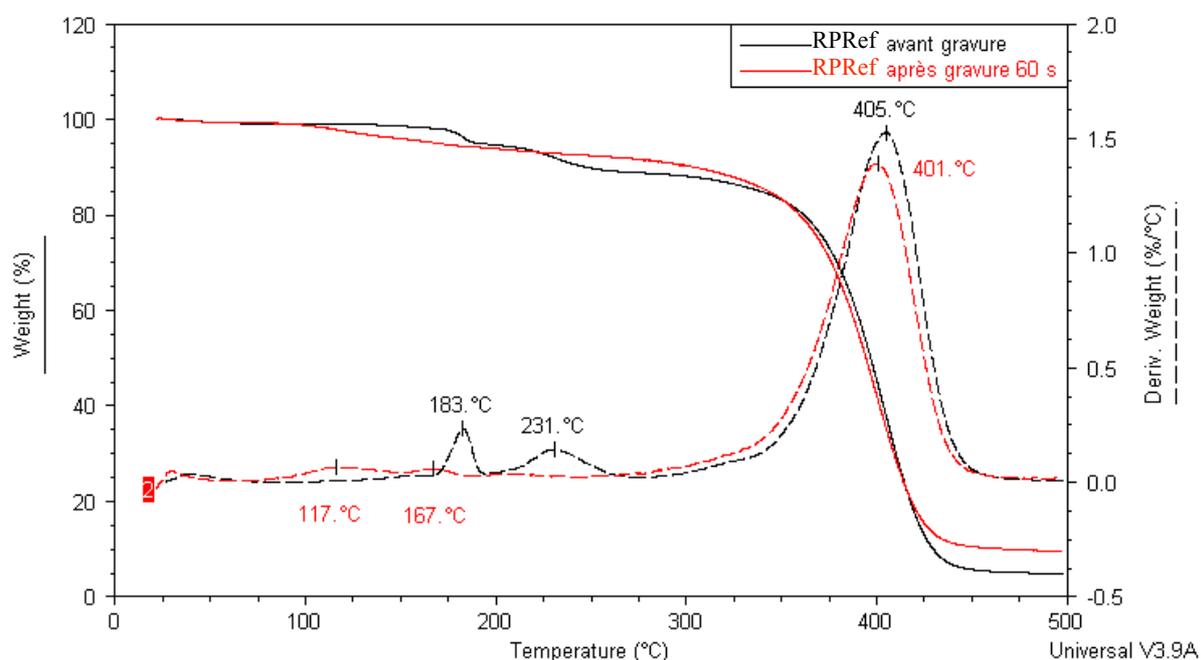


Figure III.11 : Thermogrammes TGA de la résine RPreff avant et après une étape de gravure oxyde de 60 s

La résine RPreff avant gravure présente deux pics de dégradation endothermique vers 183 °C et 231 °C, alors que la résine après gravure présente deux pics de dégradation, plus faibles, décalés vers des températures moins élevées : 117 °C et 167 °C. La dégradation thermique complète de la chaîne polymère a lieu à partir de 300 °C environ dans les deux cas.

La résine 248 nm étudiée ici ne possède qu'un seul groupement protecteur susceptible de subir une thermolyse : le groupement tertiobutyle. Par conséquent, un des deux pics observé en TGA pour la résine avant gravure doit correspondre soit à une déprotection plus poussée de la résine, par perte de CO₂ par exemple, soit à un autre composant de la résine.

Le tableau III.2 récapitule les pertes de masses liées aux événements thermiques détectés par TGA.

	Plage de température (°C)	Perte de masse (%)
Avant gravure	50 – 150	0,8
	150 – 200	4,0
	200 – 275	5,8
Après gravure 60 s	50 – 150	3,5
	150 – 190	1,8
	190 – 250	1,8

Tableau III.2 : Récapitulatif des pertes de masse de la résine RPreff avant et après gravure oxyde de 60 s

En se basant sur la formule du polymère de l'RPreff (cf. figure III.1), on déduit que la perte de masse correspondant à une déprotection à 100 % du groupement tertibutyle serait de 5,8 %. La perte supplémentaire de la totalité du CO₂ provoquerait également une perte de masse de 5,8 %.

Considérons l'éventualité de la perte de CO₂ : dans le cas de la résine RPreff, les deux pics de dégradation sont bien séparés et le premier groupement qui subit la thermolyse est effectivement le tertibutyle. Si la perte de masse liée au premier pic de dégradation n'est que de 4 %, on a seulement une déprotection partielle du tertibutyle. La perte consécutive de CO₂ à 231 °C devrait alors être inférieure ou égale à 4 %, ce qui n'est pas le cas. Il est donc peu probable que le second pic corresponde à une perte de CO₂ de la résine par thermolyse.

La seconde hypothèse envisagée est la dégradation dans la résine d'un autre composé. Le PHS et le PS étant thermiquement stables jusqu'à 275 °C, nous soupçonnons la dégradation d'un des additifs de la résine. La perte de masse de 4 % laisse penser à la dégradation du PAG. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons analysé par TGA la résine RPreff après exposition pleine plaque dans un premier temps et exposition pleine plaque plus PEB dans un second temps (figure III.12).

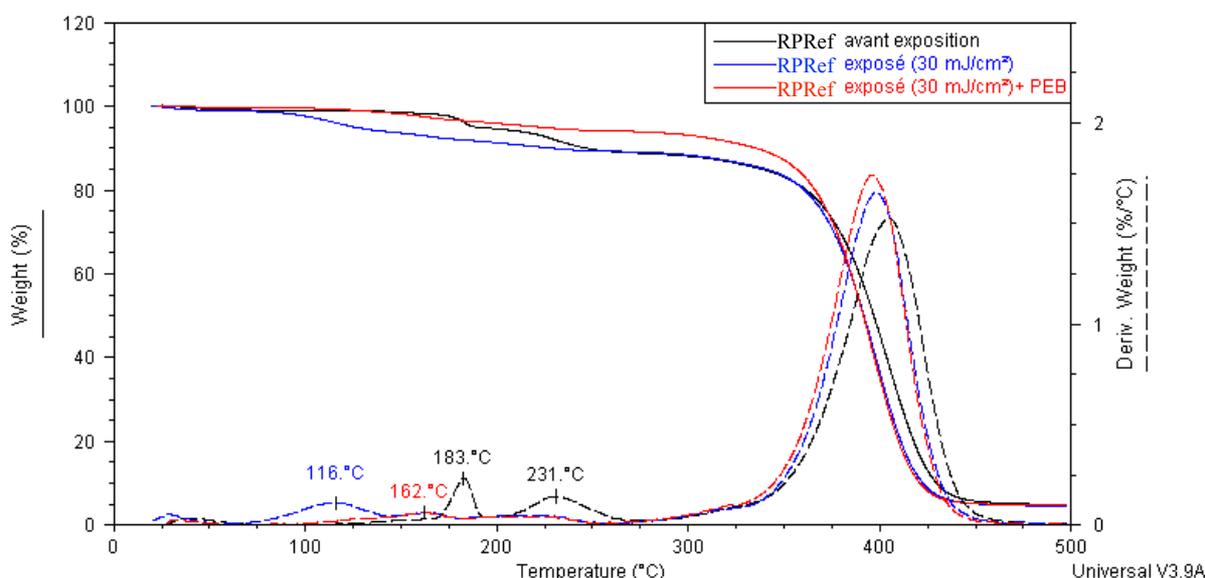


Figure III.12 : Thermogrammes TGA de la résine RPreff avant et après exposition et exposition + PEB (120 °C)

On remarque que, sur le thermogramme TGA après exposition, il ne reste plus qu'un seul des deux pics de dégradation thermique à 116 °C. Si on calcule la perte de masse correspondante, on trouve une diminution de 5,1 % qui ne peut donc correspondre qu'au second pic observé avant exposition à 231 °C dû au groupement protecteur. Ces résultats sont cohérents avec le principe de l'amplification chimique : après exposition, le PAG est converti en acide, et le pic caractéristique lié à sa dégradation disparaît. Après PEB, le pic correspondant au groupement protecteur tertio-butyle disparaît également. On constate de plus qu'une faible quantité de PAG n'est pas convertie en acide durant l'exposition et sa dégradation a lieu à une température légèrement inférieure (162 °C) à celle observée avant exposition (183 °C).

En conclusion, le premier pic observé à 183 °C serait attribué au PAG, le second à 231 °C à la thermolyse du groupement tertio-butyle. Il n'est pas exclu qu'il y ait perte de CO₂ par la résine mais cet événement a probablement lieu à des températures plus élevées.

En reconsidérant alors les thermogrammes donnés sur la figure III.11, on déduit que le plasma de gravure provoque des modifications de la résine qui engendrent un décalage dans les températures de dégradation du PAG et du groupement tertio-butyle. De plus, une différence d'environ 5 % dans la masse résiduelle en fin d'analyse TGA à 500 °C est constatée. Ceci laisse supposer qu'une partie de la matière qui peut subir la thermolyse a été retirée pendant l'étape de gravure. Cette hypothèse est confirmée par le pic de déprotection à 167 °C que nous attribuons à la déprotection résiduelle des groupements tertio-butyles : la perte de masse n'est plus que de 1,8 % alors qu'elle était de 5,8 % avant gravure.

Suite à cette analyse, nous avons émis l'hypothèse que le PAG pouvait interagir avec le plasma de gravure et engendrer une déprotection de la résine. En particulier, si le PAG génère de l'acide dans la résine et que la gravure entraîne une augmentation de la température du substrat, la réaction d'amplification chimique pourrait avoir lieu. Dans ces conditions, la diminution de la température de dégradation thermique du groupement tertio-butyle comme observé sur la figure III.11 s'expliquerait par la catalyse de la réaction de déprotection par l'acide.

Les hypothèses formulées sur l'implication du PAG dans la dégradation des résines pour la lithographie seront vérifiées dans le chapitre IV.

III.2.3. Déformations induites par la gravure

Les déformations qui peuvent être induites dans la résine ont un impact important sur les propriétés électriques des circuits fabriqués par lithographie. Une rugosité ou des défauts dans la géométrie des motifs produits mènent à des dysfonctionnements, des pertes électriques et donc à de l'échauffement voire à des courts circuits. La rugosité de ligne est a priori la rugosité qui a le plus d'intérêt pour les considérations de rendements électriques. Cependant, l'étude de la rugosité des flancs de motifs est compliquée et nécessite l'obtention préalable de lignes. Dans notre cas, nous nous sommes focalisés

sur la rugosité de surface générée par l'étape de gravure standard présentée dans le paragraphe précédent.

En effet, même en se limitant à la rugosité de surface, si des inhomogénéités sont générées lors de la gravure, celles-ci pourront être transférées dans le substrat produisant ainsi de la rugosité de surface mais également de la rugosité de ligne comme le montre la figure III.13.



Figure III.13 : Transfert de la rugosité depuis la résine dans le substrat lors de l'étape de gravure

Une faiblesse ou une résistance accrue de la résine se trouvant sur le bord d'un motif va donc être transférée dans le substrat générant ainsi de la rugosité de ligne. Ceci est illustré par la figure III.14 où l'on retrouve de la rugosité dans le motif en silicium après transfert [14, 15, 16].

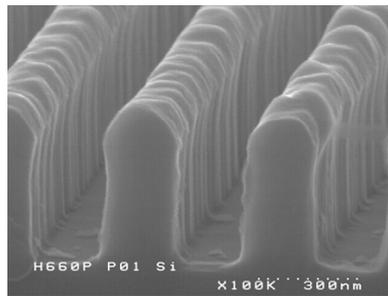


Figure III.14 : Rugosité de ligne en silicium après transfert par gravure plasma

La gravure plasma peut aussi générer des déformations des motifs en résine et rendre ainsi un transfert dans le substrat impossible. La figure III.15 montre l'exemple de la déformation de ligne de résine appelé "wiggling" correspondant à une forme ondulée des motifs.

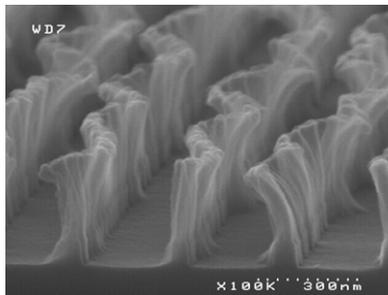


Figure III.15 : Exemple de déformation de lignes de résine lors d'une étape de gravure plasma : le "wiggling"

La rugosité de surface étant un point important pour l'évaluation d'une résine destinée à la lithographie [17, 18], nous avons mesuré la rugosité de la résine de référence avant et après gravure

plasma à l'aide d'un Microscope à Force Atomique (AFM) en mode “tapping”. Dans ce mode, la pointe de l'AFM est en contact intermittent avec la surface car le cantilever est excité mécaniquement à une fréquence proche de son mode principal de résonance, avec une amplitude de quelques nanomètres.

La quantité mesurée est la moyenne quadratique de la rugosité ou “Root Mean Square roughness” (rugosité RMS) [19]. Cette rugosité est définie par (équation III.1) :

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{\text{moyen}})^2}{N}} \quad \text{Equation III. 1}$$

avec Z_{moyen} la hauteur moyenne de la surface caractérisée, Z_i la hauteur locale et N le nombre de points mesurés.

Le choix de la dimension de la fenêtre de mesure s'est fait après une étude de la dépendance de la rugosité en fonction du champ d'acquisition. Pour cela, nous avons choisi une résine avec une forte rugosité et mesuré la rugosité 10 fois pour 6 tailles de champ différentes (figure III.16). La barre d'erreur donne l'écart type de la valeur de la rugosité RMS pour une mesure de 512 points par ligne.

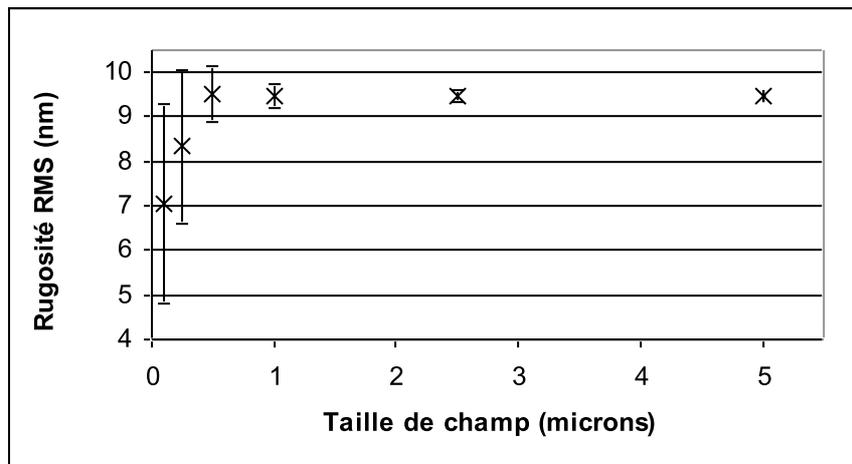


Figure III.16 : Variation de la rugosité RMS en fonction de la taille de champ de mesure (barre d'erreur = écart type)

A partir d'une taille de champ de mesure de 0,5 μm la moyenne de la rugosité mesurée atteint un palier. Cependant, l'écart type pour cette taille de champ est de 0,6 nm soit plus de 6 % d'écart avec la moyenne mesurée sur le palier. Plus le champ de mesure devient grand, plus l'écart type se réduit. Le temps de mesure étant proportionnel à la surface analysée et donc au carré de la taille du champ de mesure, il est difficilement envisageable de faire des études systématiques de rugosité sur des champs de 2,5 μm^2 . Pour ces raisons, nous avons choisi un champ de mesure de 1 μm^2 pour lequel l'erreur par rapport à la moyenne est de 2,7 %.

La rugosité de surface générée par le procédé de gravure plasma est illustrée sur la figure III.17.

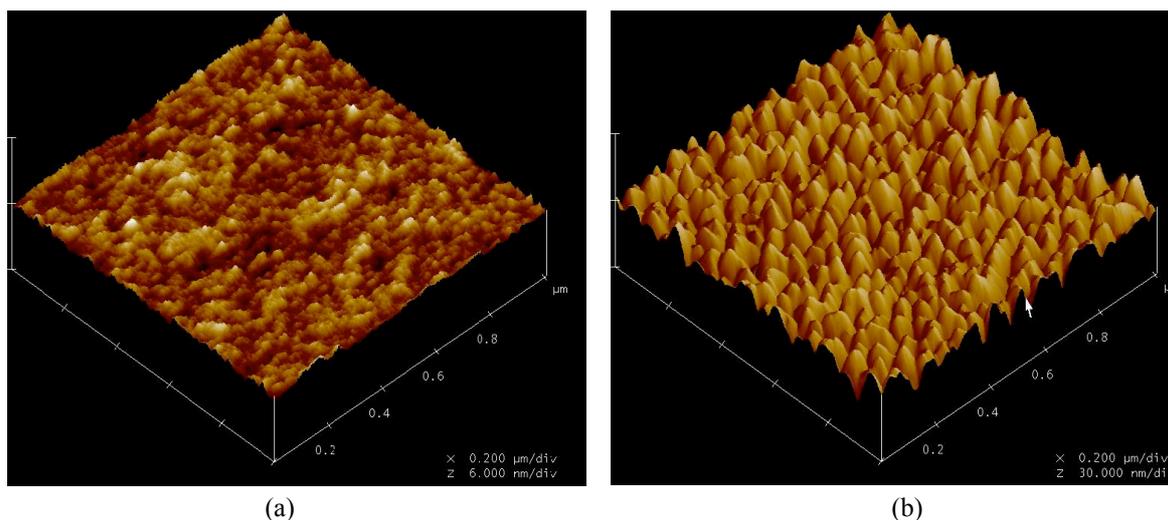


Figure III.17 : Rugosité de surface de la résine RPreff avant (a) et après (b) une étape de gravure oxyde de 60 s (échelle en z identique)

Cette rugosité n'est qu'une indication qualitative car les dimensions de la pointe (rayon de la pointe inférieur à 10 nm) n'ont pas été déconvoluées de l'image brute obtenue par AFM. Cependant, la valeur de la rugosité RMS trouvée est suffisante pour comparer les résines entre elles.

Les rugosités avant et après l'étape de gravure oxyde de la résine, déterminées par AFM, sont données dans le tableau III.3.

	Rugosité RMS (nm)
Avant gravure	0,2
Après gravure oxyde 60 s	3,2

Tableau III.3 : Rugosité de surface de la résine RPreff avant (a) et après (b) une étape de gravure oxyde de 60 s

III.3. Performances des résines positives et négatives 193 nm

L'étude de la résine de référence 248 nm a montré les faiblesses du monomère acrylique entrant dans la composition du polymère face à une étape de gravure plasma. Pour cette résine, la résistance à la gravure provient de la chaîne principale styrénique, et les dégradations liées à la perte du groupement tertio-butyle ne semblent pas affecter la résistance à la gravure.

Les résines 193 nm positives choisies pour l'étude préliminaire sont toutes des résines composées à 100 % de monomères acryliques ou méthacryliques. Leur résistance à la gravure est réputée moins bonne que celle des résines 248 nm [13] comme illustré sur la figure III.18. Dans le paragraphe suivant, nous chercherons à expliquer cette infériorité des résines ArF positives. La résine négative RN₁ part, a priori, avec un avantage car elle est basée sur une polyoléfine cyclique. Par contre, la réaction de réticulation nécessitant une grande quantité d'atomes d'oxygène dans la composition des résines, on peut s'attendre à voir certaines faiblesses de cette tonalité lors de la gravure plasma.

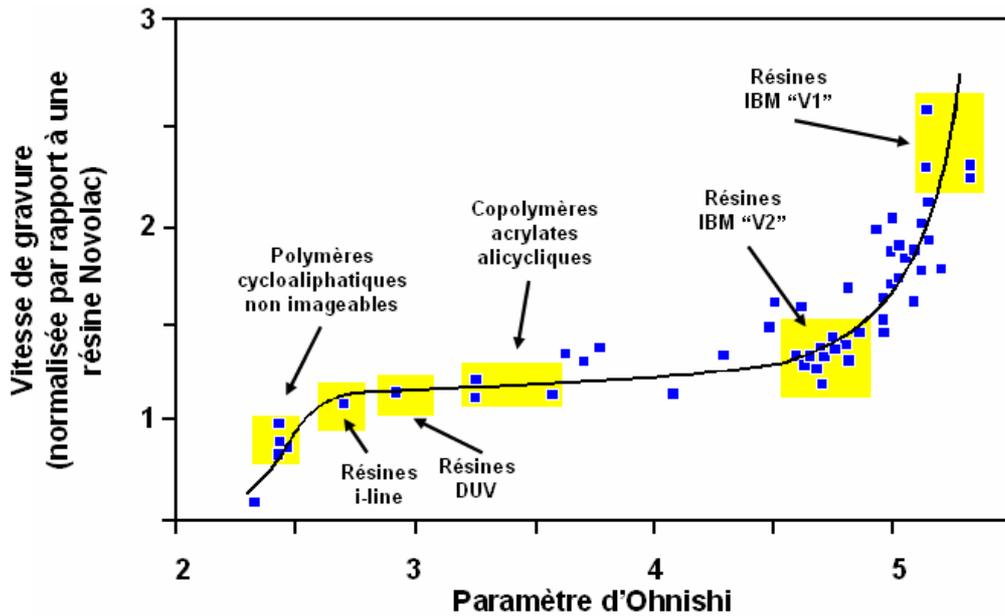


Figure III.18 : Illustration de la résistance à la gravure de différentes résines en fonction du paramètre d'Ohnishi, normalisation par rapport à une résine Novolac (d'après [13])

III.3.1. Résistance à la gravure

Comme pour la résine de référence, la résistance à la gravure a été mesurée pour les résines 193 nm en utilisant la recette de gravure présentée dans le paragraphe III.1.2. La vitesse de gravure a été déterminée par la différence d'épaisseur entre la résine non gravée et la résine gravée pour deux temps différents : 30 s et 60 s. Les épaisseurs sont à chaque fois déterminées par réflectométrie.

La réflectométrie est une technique qui permet de mesurer l'indice et l'épaisseur des couches de matériaux par interpolation de la réponse spectrale lors de l'illumination de la plaque. Le calcul de l'épaisseur se fait alors à partir des constantes optiques (coefficients de Cauchy) du matériau à mesurer. Cette technique est très adaptée lorsqu'un des deux paramètres, l'épaisseur ou l'indice, reste constant. Dans le cas des résines 193 nm, l'étape de gravure provoque des modifications dans les résines comme nous le verrons dans la partie III.3 de ce chapitre. Celles-ci entraînent un changement des constantes optiques simultanément au changement de l'épaisseur, dû au retrait de matière par le plasma comme illustré sur la figure III.19.

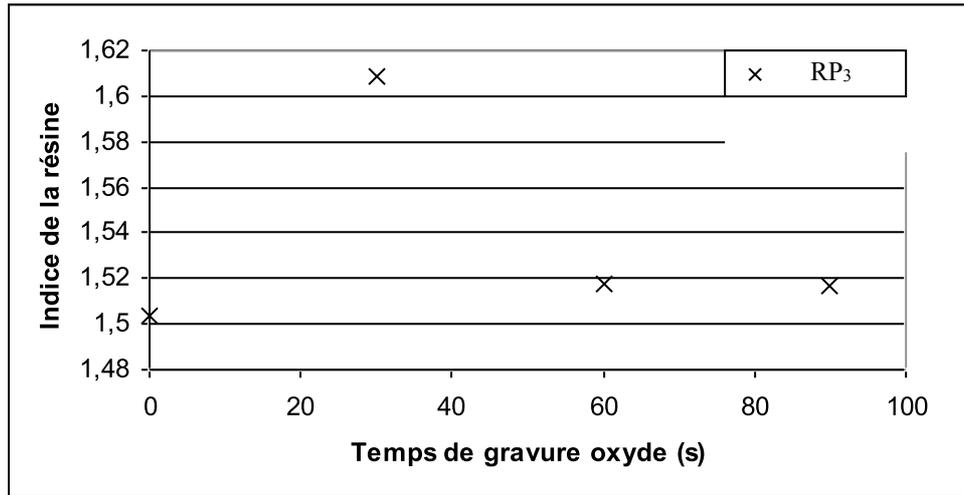


Figure III.19 : Changement de l'indice optique de la résine en fonction du temps de gravure

Pour mesurer l'épaisseur résiduelle de résine après un plasma de gravure, il est donc nécessaire d'optimiser au préalable la courbe de réponse spectrale par rapport à l'épaisseur, avant d'intégrer les coefficients de Cauchy dans l'optimisation de l'épaisseur.

Pour valider la méthode de mesure par réflectométrie de l'épaisseur après gravure, nous avons comparé ces résultats à ceux donnés par un profilomètre (figure III.20). Cet outil vient effleurer la surface, à la manière d'un AFM, et donne la variation d'une hauteur de marche. Pour effectuer ce test il faut donc retirer une partie de la résine de la plaque et mesurer la variation de hauteur entre la zone intacte et la zone où le silicium a été mis à nu.

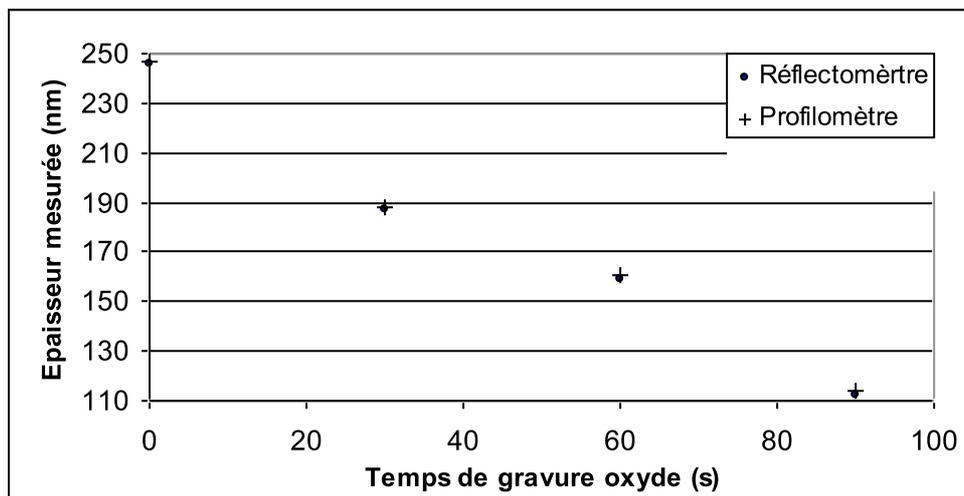


Figure III.20 : Comparaison des mesures d'épaisseur par réflectométrie et profilométrie pour une résine 193 nm en fonction du temps de gravure

On remarquera que pour les temps de gravure élevés, les mesures entre le profilomètre et le réflectomètre divergent très légèrement : la profilométrie donne des épaisseurs légèrement supérieures à celles données par réflectométrie, sans doute à cause de l'état de surface de la résine après une étape de gravure.

L'épaisseur après gravure est mesurée en neuf points sur les plaques par le réflectomètre. Généralement, on peut observer après gravure une dispersion dans les épaisseurs mesurées en ces points car la gravure n'est pas homogène sur l'ensemble du support. On observe souvent par exemple une variation entre l'épaisseur résiduelle centrale et en périphérie, comme illustrée sur la figure III.21.

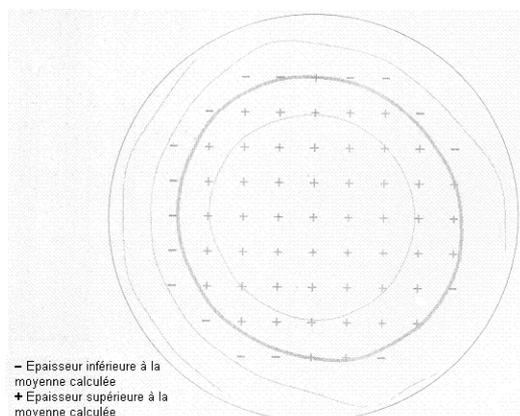


Figure III.21 : Cartographie de la déviation de l'épaisseur par rapport à l'épaisseur moyenne résiduelle après gravure

Les épaisseurs avant et après 30 s et 60 s de gravure oxyde ont alors été mesurées pour 6 résines au centre de la plaque par réflectométrie : c'est une mesure qui est effectuée sur des plaques n'ayant pas de motifs imprimés par lithographie. Pour les résines négatives cependant, il est nécessaire de procéder à une exposition de la résine sans utiliser de réticule. En effet, contrairement aux résines positives, les lignes qui sont obtenues pour cette tonalité de résine et qui servent de masque pour la gravure ont subi une étape d'insolation. C'est donc une couche de résine réticulée qui subit le plasma de gravure pour les résines négatives. Le tableau III.4 récapitule les vitesses de gravure calculées à partir des valeurs d'épaisseur mesurées.

Génération de résine	248 nm	193 nm				
Tonalité	positive	positive			négative	
	RPR _{ref}	RP ₁	RP ₂	RP ₃	RN ₁	RN ₇
Vitesse de gravure pour 30 s (nm/min)	88	108	142	131	140	132
Vitesse de gravure pour 60 s (nm/min)	86	103	104	87	112	100

Tableau III.4 : Vitesses de gravures pour un plasma standard de 30 s et 60 s des 6 résines de l'étude préliminaire

On note alors que, mises à part pour la première résine 193 nm positive, c'est-à-dire la RP₁, et la résine 248 nm de référence, les vitesses de gravure ne sont pas constantes pour une étape de gravure de 30 s et de 60 s. Ce constat a déjà été fait par Patterson *et al.* [20] et serait lié, selon l'auteur, à une phase initiale durant laquelle la couche de résine se densifie avant l'étape de gravure proprement dite. Une étude cinétique de la gravure des résines 193 nm positives et négatives sera faite dans le chapitre V.

On s'aperçoit ensuite que la tenue à la gravure de la résine RP₃ est comparable à celle de la résine de référence 248 nm pour un temps de gravure de 60 s. La longévité de cette résine, qui à l'origine avait été choisie pour être utilisée pour le nœud 90 nm, a été étendue jusqu'au nœud 65 nm. Pour un temps de gravure de 30 s, seule la résine RP₁ possède une vitesse de gravure plus faible que la RP₃. Malheureusement, les capacités lithographiques de cette résine ne sont pas suffisantes pour considérer son emploi pour les nœuds technologiques avancés.

Toujours pour un temps de gravure de 30 s, la résine négative RN₇ est aussi compétitive que la RP₃. Pour un temps de gravure de 60 s en revanche, sa résistance à la gravure devient comparable à celle des résines moins évoluées telles que la RP₂ et la RP₁.

La résine négative RN₁ est, quant à elle, aussi compétitive que la moins bonne des résines 193 nm positives pour un temps de gravure de 30 s et moins compétitive que l'ensemble des résines pour un temps de gravure plus long.

Le temps de gravure est donc un paramètre clé. Pour avoir une idée du temps de gravure requis pour transférer les motifs en résine dans le masque dur, deux informations sont nécessaires. D'une part, il faut connaître la vitesse de gravure de l'oxyde de silicium qui sert de masque dur en utilisant la recette standard de gravure et, d'autre part, il faut connaître l'épaisseur de masque dur employée pour les différents nœuds technologiques [21].

La vitesse de gravure est facilement mesurée par réflectométrie en utilisant des réglages standards pour les paramètres optiques de l'oxyde de silicium. Le tableau III.5 donne la vitesse de gravure du SiO₂ lors d'une gravure masque dur pour différents temps de gravure.

Temps de gravure	Vitesse de gravure (nm/min)
15 s	323
30 s	321
45 s	323
60 s	320
90 s	320

Tableau III.5 : Vitesse de gravure du SiO₂ lors d'une gravure masque dur pour différents temps

Les épaisseurs de masque dur nécessaires pour transférer les motifs dans le silicium poly-cristallin sont de 100 nm pour le nœud 65 nm, 80 nm pour le nœud 45 nm et environ 60 nm pour le nœud 32 nm.

Il faut donc compter sur des temps de gravure de 19 s, 15 s et 11 s pour les nœuds 65 nm, 45 nm et 32 nm respectivement en considérant les vitesses déterminées à partir du tableau III.5.

III.3.2. Modifications chimiques dans les résines 193 nm lors de la gravure plasma

Mortini *et al.* [22] font état de modifications chimiques dans les résines 193 nm lors de la gravure plasma. Pour évaluer ces changements, les 5 résines de cette étude préliminaire ont été analysées par FTIR. Les spectres FTIR normalisés par rapport à l'épaisseur sont donnés pour chaque résine dans les parties suivantes les concernant.

Toutes les résines 193 nm qui ont été analysées présentent des modifications chimiques plus ou moins importantes après une gravure oxyde.

Les pics caractéristiques des résines 193 nm sont attribués aux différentes fonctions chimiques comme indiqué sur la figure III.22 sur l'exemple de la résine RP₁ dont la structure chimique du polymère est connue [23].

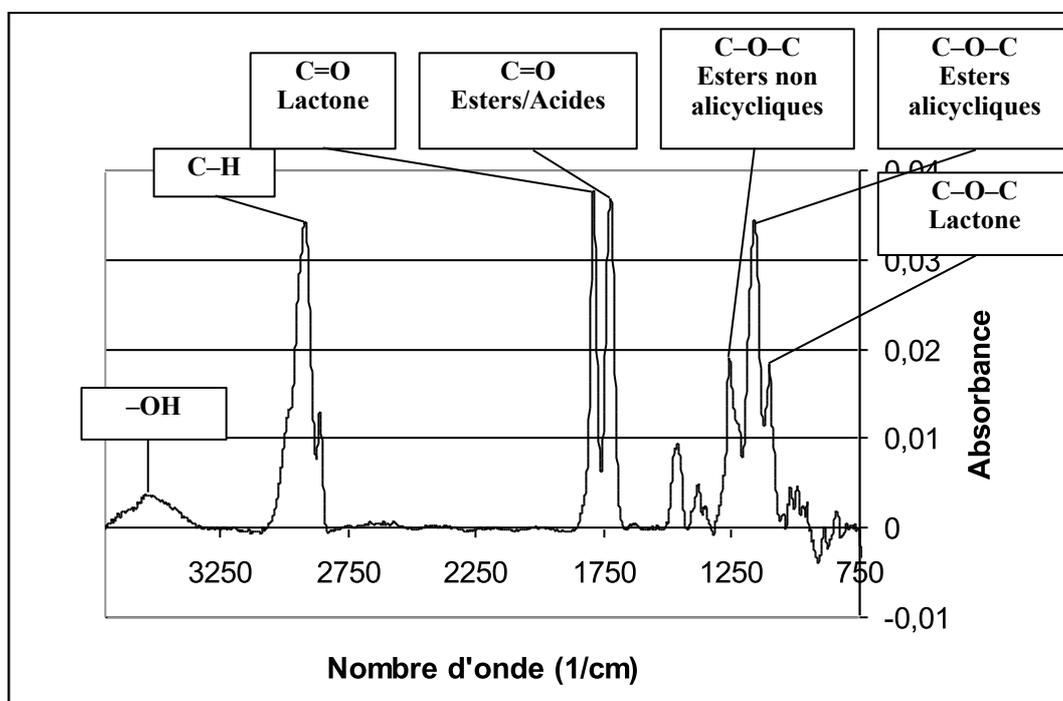


Figure III.22 : Attribution des pics caractéristiques des résines 193 nm positives observées en FTIR

De manière plus précise, on peut observer par spectroscopie infra-rouge :

- les groupement OH vers 3450 cm^{-1} ;
- les groupements CH_2 et CH_3 (vibrations d'élongation) à 2930 et 2980 cm^{-1} et de 1475 à 1440 cm^{-1} ainsi qu'à 1385 cm^{-1} (flexion CH_2 et déformation CH_3 antisymétrique) ;
- les β , δ et γ lactones à 1850 , 1740 et 1790 cm^{-1} (élongation $\text{C}=\text{O}$) ;
- les fonctions esters et acides carboxyliques à 1750 cm^{-1} (élongation $\text{C}=\text{O}$) ;
- les acides carboxyliques aliphatiques vers 1440 cm^{-1} ;
- les liaisons $\text{C}-\text{F}$ dans les composés aliphatiques entre 1350 et 1100 cm^{-1} (élongation $\text{C}-\text{F}$) ;

- les liaisons C–O–C dans les esters et les lactones entre 1280 et 1150 cm^{-1} (élongation antisymétrique) ;
- les liaisons C–O–C dans les esters et éthers aliphatiques vers 1150 cm^{-1} ;
- l'élongation de la liaison CO–H qui donne un pic entre 960 et 900 cm^{-1} .

La gravure plasma des résines positives provoque donc plusieurs phénomènes :

- la modification de la lactone (pic dû à la liaison C=O à 1790 cm^{-1}), soit par ouverture du cycle, soit par perte du groupement lactone [24] ;
- l'ouverture du cycle de la lactone (pic dû à la liaison C–O–C vers 1100 cm^{-1}) [24] ;
- la perte de groupements protecteurs (pics dus aux liaisons C–O–C vers 1260 cm^{-1} et 1160 cm^{-1}).

La perte de groupements protecteurs durant la gravure est un problème pour les résines à amplification chimiques 193 nm positives. En effet, les groupements protecteurs sont des groupements résistant à la gravure [25] en plus d'être des groupements qui contrôlent la solubilité de la résine après exposition. Donc, si ceux-ci sont détachés de la chaîne polymère principale et dégazent de la résine, le bénéfice dû à leur présence est perdu durant la gravure. Cette faiblesse serait intéressante à supprimer dans la perspective d'améliorer leur résistance. Dans le chapitre IV, nous chercherons à déterminer si cette perte peut être minimisée pour certains groupements protecteurs, et ceci fonction de leur énergie d'activation.

Pour les résines négatives, les changements peuvent être multiples :

- perte de groupements OH (pic large vers 3450 cm^{-1}), phénomène qui peut être dû à la destruction des fonctions esters servant pour la réticulation (cf. figures III.32 et III.35) ;
- perte de liaisons C–H donc perte de groupements CH_2 et CH_3 (pics larges vers 2960 cm^{-1}) ;
- diminution de la bande large autour de 1215 cm^{-1} , donc destruction de liaisons C–O–C éther et éventuellement perte de fluor.

La diminution du pic vers 1750 cm^{-1} indique aussi la perte de fonctions carbonyles, qui est soit due aux fonctions esters de la résine, soit à la perte de l'agent de réticulation.

Les résines négatives 193 nm étudiées ne possèdent pas de groupements résistant à la gravure greffés sur la chaîne principale, cependant, des fonctions portant les groupements OH nécessaires pour la réticulation sont attachés à la chaîne principale. La rupture de liaisons C–O–C peut donc soit signifier une destruction de l'ester, soit une destruction de la réticulation. Cette dernière absorbe l'énergie du plasma et provoque une diminution de la masse molaire du polymère. En même temps, le polymère dé-réticulé peut se réarranger et se densifier, comme cela a été envisagé pour les résines positives.

III.3.3. Analyses des résines 193 nm – FTIR, DSC et TGA

L'analyse thermique par DSC et TGA des résines de l'étude préliminaire a été réalisée dans le but d'apporter des indications supplémentaires sur la nature des modifications observées par spectroscopie FTIR. En particulier, une diminution de la Tg, soit par la création de volume libre, soit par la présence de petites molécules plastifiantes, due à une déprotection, peut entraîner une compaction de la résine durant les premières secondes de gravure.

III.3.3.1. Résine RP₁

La figure III.23 présente les spectres FTIR de la résine RP₁ avant et après gravure. Ils indiquent que la résine a subi des modifications concernant les groupements esters et lactones.

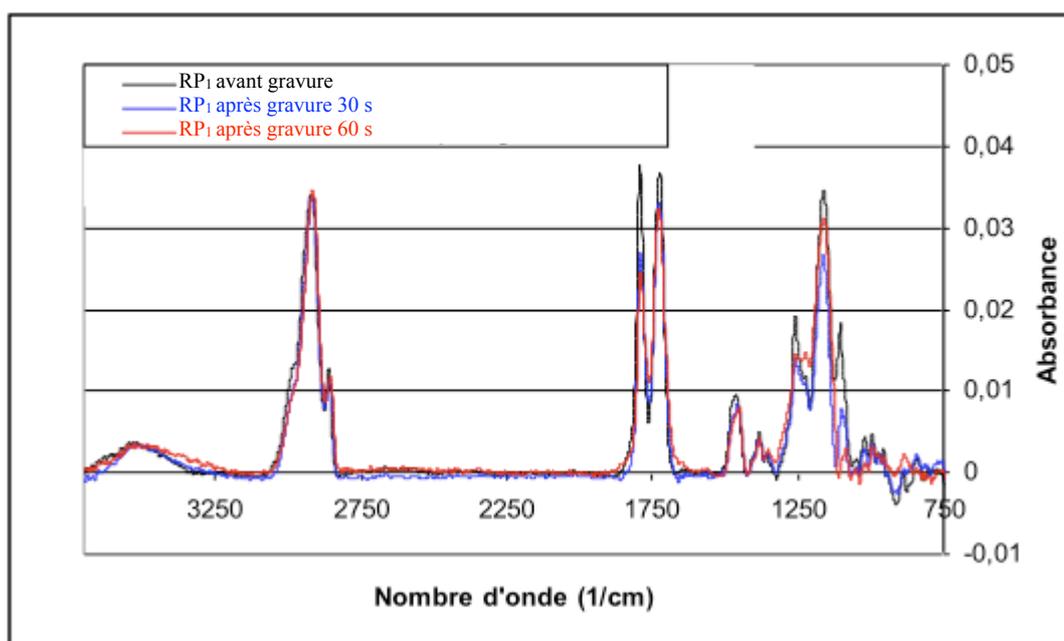


Figure III.23 : Spectres FTIR normalisés de la résine RP₁ avant et après 30 s et 60 s de gravure oxyde

L'analyse par DSC de la résine RP₁ (figure III.24) ne permet pas de trouver la Tg de la résine avant ou après gravure. On observe cependant un évènement endothermique vers 150 °C qui disparaît après gravure au profit d'autres évènements vers 110 °C.

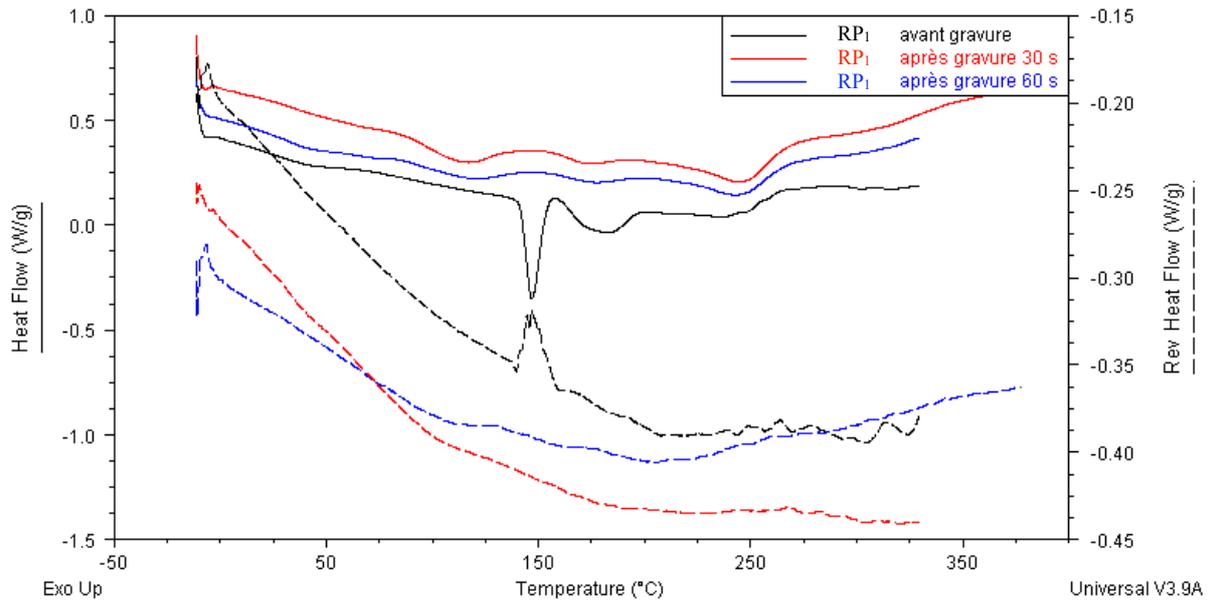


Figure III.24 : Thermogrammes DSC de la résine RP₁ avant et après une étape de gravure oxyde de 30 s et 60 s

L'analyse par TGA de la résine (figure III.25) complète ces informations. En particulier, le pic de déprotection visible à 146 °C avant gravure est décalé après gravure vers les plus faibles températures, à environ 115 °C.

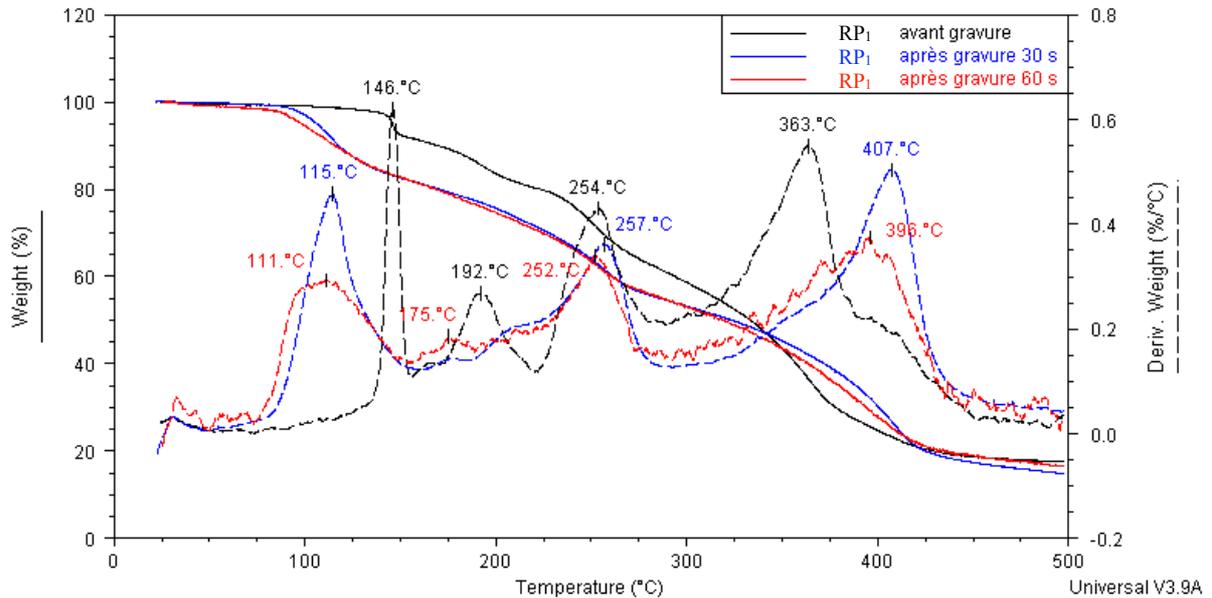


Figure III.25 : Thermogrammes TGA de la résine RP₁ avant et après une étape de gravure oxyde de 30 et 60 s

En intégrant les pics correspondants aux déprotections à 111 °C, 115 °C et 146 °C sur le thermogramme DSC, on s'aperçoit qu'en plus de la baisse de température de déprotection l'énergie de déprotection correspondante baisse de 40 J.g⁻¹ à 29 J.g⁻¹. Les masses déprotégées restent similaires dans les deux cas et représentent environ 14 % de la masse totale. Ces informations laissent supposer que la réaction de déprotection est catalysée après gravure et comme pour la résine 248 nm de référence, nous pouvons émettre l'hypothèse d'une catalyse acide par le PAG.

Ces résultats sont cohérents avec les spectres FTIR de la résine (figure III.23) qui indiquent une diminution des liaisons C–O–C des esters mais sans perte nette de liaisons C–H. Le groupement méthyl adamantane résistant à la gravure, pourtant riche en carbone et en hydrogène, est donc simplement clivé de la chaîne principale mais pas dégazé durant l'étape de gravure. La masse totale résiduelle identique en fin d'analyse TGA, avant et après gravure, indique également que la résine n'a pas perdu de groupements protecteurs. De plus, la faible diminution du pic à 1170 cm^{-1} indique une déprotection partielle de la résine pendant la gravure. Pourtant, sur le thermogramme TGA, la déprotection totale d'un des groupements a lieu aux alentours de 115 °C . Il est donc possible que la résine dégaze des groupements protecteurs alors qu'on s'approche de sa T_g et que, simultanément, les groupements non touchés par la gravure sont séparés de la chaîne principale.

La bonne résistance à la gravure et la vitesse de gravure constante de cette résine sont donc dues à la rétention de tous les composants de la résine au sein de la matrice polymère. De plus, si la résine ne dégaze pas de groupements protecteurs, il n'y a pas de compaction possible pendant la gravure.

En conclusion, la résine RP_1 subit des modifications chimiques durant la gravure mais celles-ci n'affectent pas ses propriétés à résister à une étape de gravure plasma.

III.3.3.2. Résine RP_2

L'analyse FTIR de la résine RP_2 (figure III.26) présente des similitudes avec celle de la résine RP_1 : seul une faible diminution d'absorbance des pics caractéristiques de la résine après gravure oxyde peut être observée.

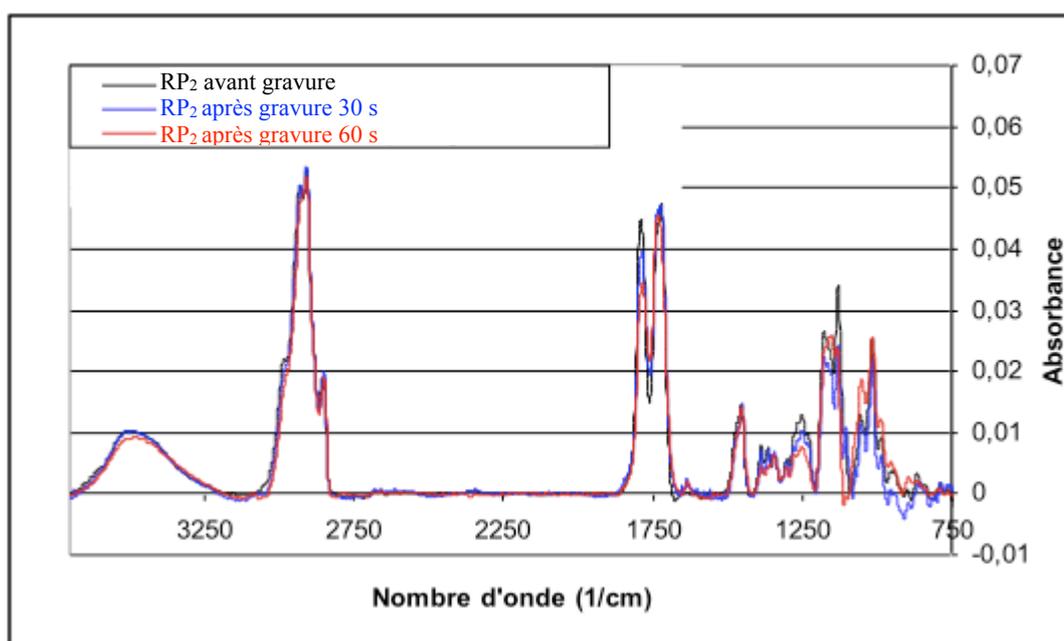


Figure III.26 : Spectres FTIR normalisés de la résine RP_2 avant et après 30 s et 60 s de gravure oxyde

La résine de RP₂ possède cependant une vitesse de gravure plus élevée pour les 30 premières secondes de gravure mais qui atteint un niveau comparable à la résine RP₁ pour un temps de gravure de 60 s.

On s'attend donc à observer une déprotection de la résine par DSC (figure III.27) et TGA (figure III.28) de la résine RP₂. Le thermogramme DSC de la résine révèle effectivement l'existence d'un pic de déprotection à 160 °C qui disparaît après gravure à la manière de la RP₁. Les Tg de la RP₂ ne peuvent pas être déterminées à partir de la figure III.27 et ainsi confirmer une baisse qui pourrait expliquer une compaction de la couche de résine ainsi qu'une vitesse de gravure accrue.

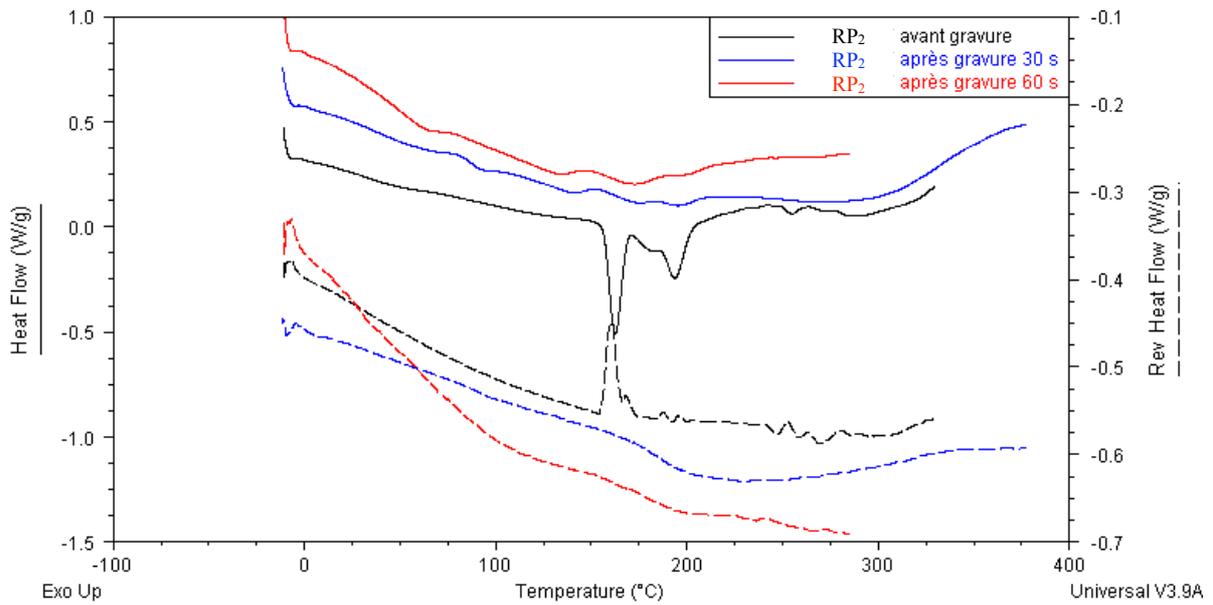


Figure III.27 : Thermogrammes DSC de la résine RP₂ avant et après une étape de gravure oxyde de 30 s et 60 s

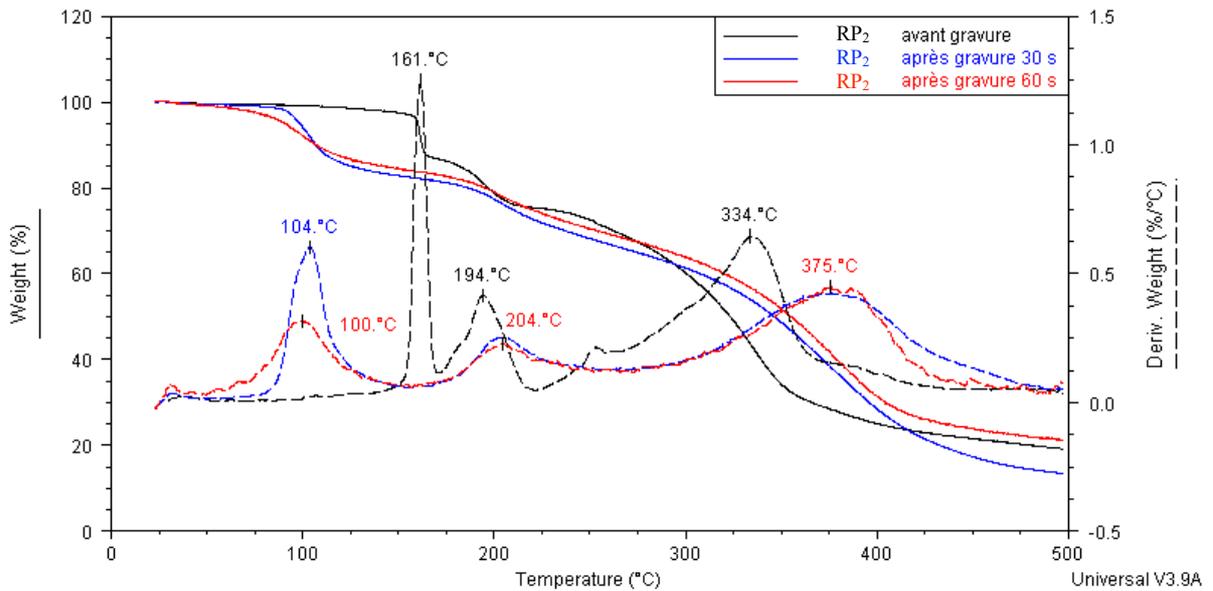


Figure III.28 : Thermogrammes TGA de la résine RP₂ avant et après une étape de gravure oxyde de 30 et 60 s

Le thermogramme TGA de la résine RP₂ lui aussi à celui de la première résine 193 nm étudiée. La composition chimique du polymère de la résine n'étant pas connue, il est difficile d'expliquer la différence observée au niveau des températures de déprotection. Cependant, le calcul de perte de masse pour les pics de déprotection à 100 °C, 104 °C et 161 °C montre qu'il n'y a pas eu de perte significative de groupements protecteurs durant l'étape de gravure. La perte de masse résiduelle en fin d'analyse thermique ne permet pas non plus de conclure à une perte de matière.

L'hypothèse de la compaction de la résine peut toujours être valable dans le cas où la résine RP₂ est une résine "non annealing". Dans ce cas, le recuit thermique après dépôt s'est fait à une température inférieure à la Tg (110 °C) alors que cette dernière se situe au-delà de la température de déprotection thermique : la résine n'a donc pas pu se compacter. Dans l'éventualité d'une baisse de la Tg lors de la gravure il se peut que la densification de la couche de résine se soit faite plus tard, faussant ainsi les résultats de vitesse de gravure.

III.3.3.3. Résine RP₃

L'analyse FTIR de la résine RP₃ (figure III.29) montre non seulement qu'une partie des liaisons C–O–C des esters a été coupée lors de la gravure, mais aussi une perte notable de liaisons C–H.

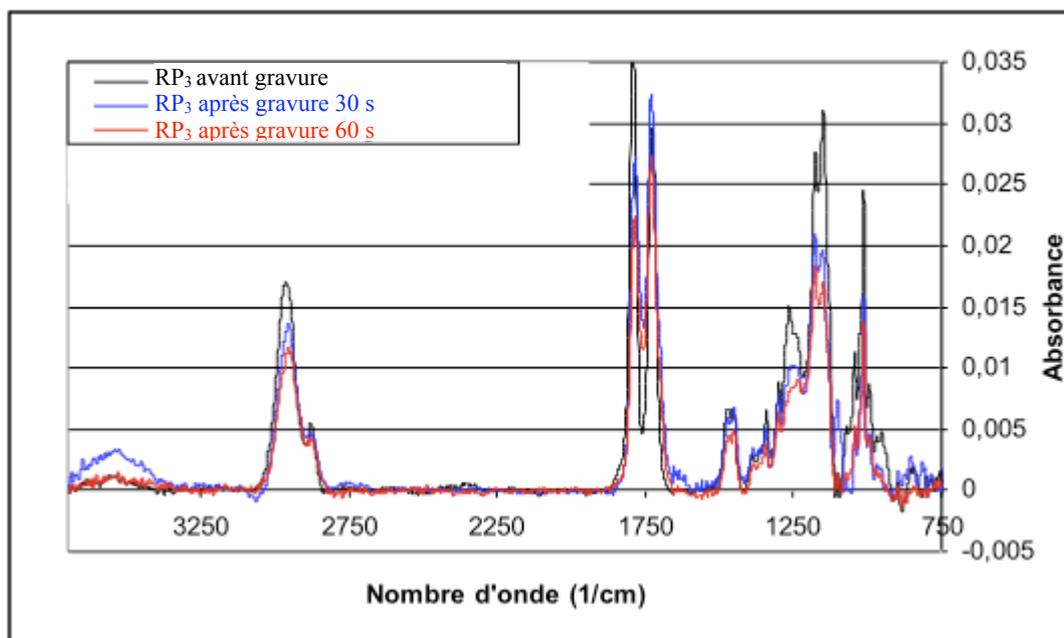


Figure III.29 : Spectres FTIR normalisés de la résine RP₃ avant et après 30 s et 60 s de gravure oxyde

Pour la résine RP₃, le premier pic de déprotection disparaît bien après une étape de gravure mais, contrairement aux deux autres résines 193 nm positives, on ne voit pas apparaître de plus petits pics de déprotection à des températures inférieures sur son thermogramme DSC (figure III.30).

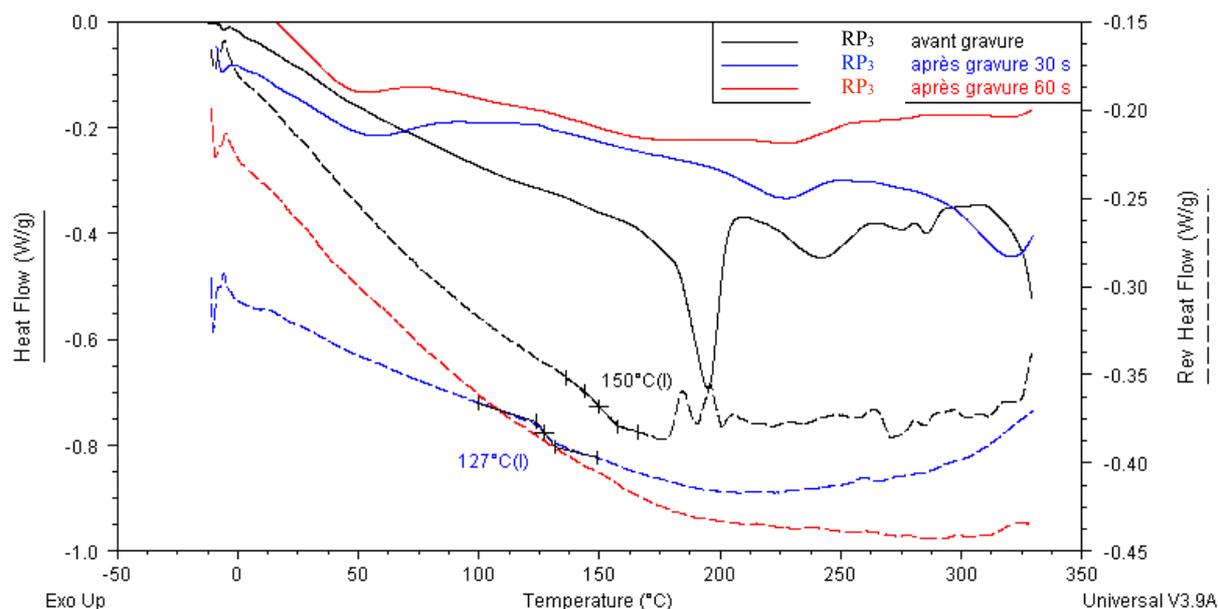


Figure III.30 : Thermogrammes DSC de la résine RP₃ avant et après une étape de gravure oxyde de 30 s et 60 s

De plus, on observe une diminution de la Tg de 150 °C avant gravure à 127 °C après gravure.

Les thermogrammes TGA de la RP₃ sont présentés sur la figure III.31.

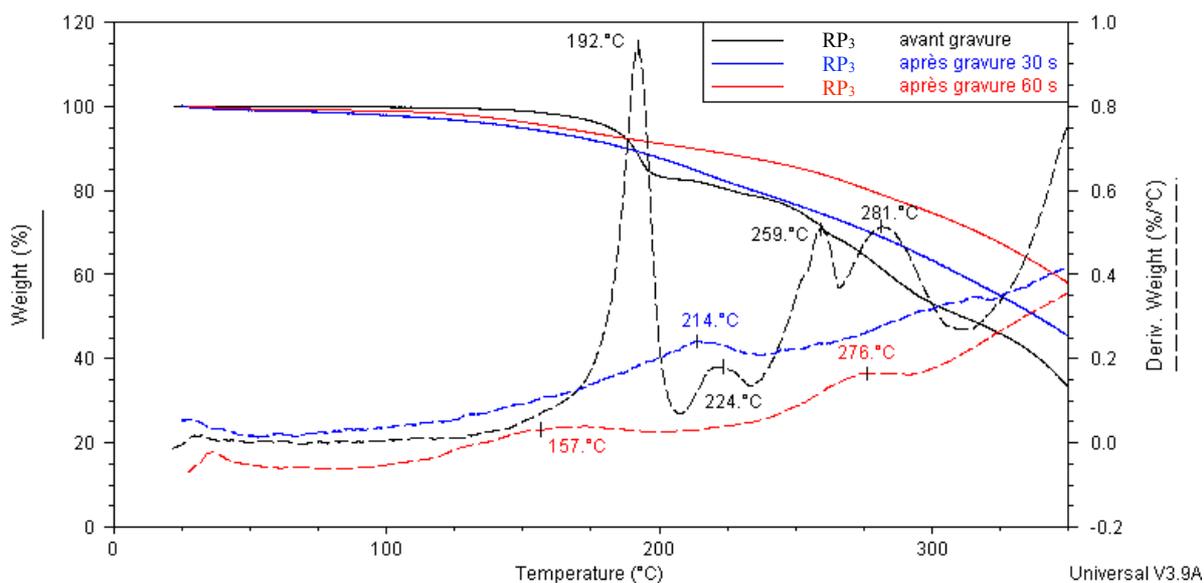


Figure III.31 : Thermogrammes TGA de la résine RP₃ avant et après une étape de gravure oxyde de 30 et 60 s

Alors que pour les résines positives précédentes on pouvait observer simplement un décalage dans la température de déprotection thermique après gravure, la résine RP₃ exhibe une déprotection étalée sur une plage de température et donc un pic de déprotection moins net. Une partie des groupements protecteurs est dégazée durant l'étape de gravure, provoquant une différence significative dans la masse résiduelle en fin d'analyse TGA. Malgré cette perte, la vitesse de gravure de la résine, pour une durée d'exposition au plasma de 60 s, est comparable à celle de la résine de référence. Ceci peut être un effet de la densification de la résine pour des temps de gravure plus longs.

III.3.3.4. Résine RN₁

La perte de liaisons C–H mise en évidence par l'analyse FTIR de la résine RN₁ (figure III.32) ne peut pas être due à la perte du groupement protecteur résistant à la gravure comme nous l'avons mis en évidence précédemment pour les résines positives. Par contre, la perte du groupement hydroxyéthyle lors de la gravure peut expliquer en partie la diminution du pic à 2960 cm⁻¹ et donc la perte de groupements CH₂. Elle explique également la diminution du pic lié aux groupements OH observé à 3460 cm⁻¹.

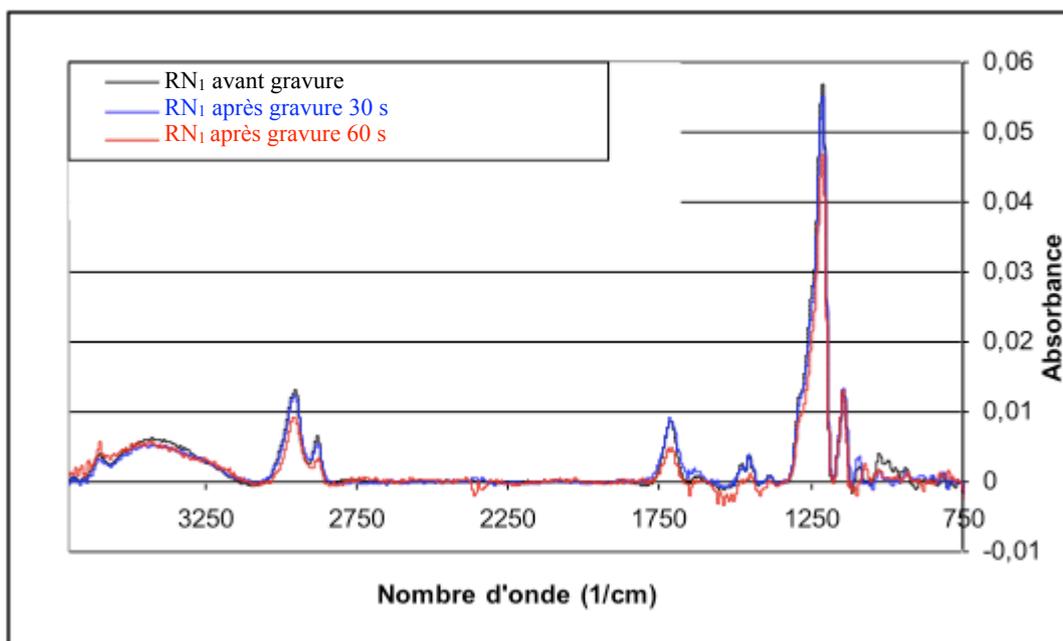


Figure III.32 : Spectres FTIR normalisés de la résine RN₁ avant et après 30 s et 60 s de gravure oxyde

Le départ de groupements hydroxyéthyles peut être dû à une réaction de réticulation par transestérification comme expliqué sur les figures II.39 et II.41 ou, tout simplement, par rupture de la liaison C–O–C du groupement HENBC.

Les thermogrammes DSC (figure III.33) de la résine négative RN₁ ne donnent que peu d'informations et ne permettent pas d'observer une baisse de T_g durant la gravure. Notons tout de même un pic exothermique sur le flux de chaleur total et réversible vers 111 °C pour la résine gravée pendant 60 s et pour laquelle la perte de liaisons C–H et OH est observée.

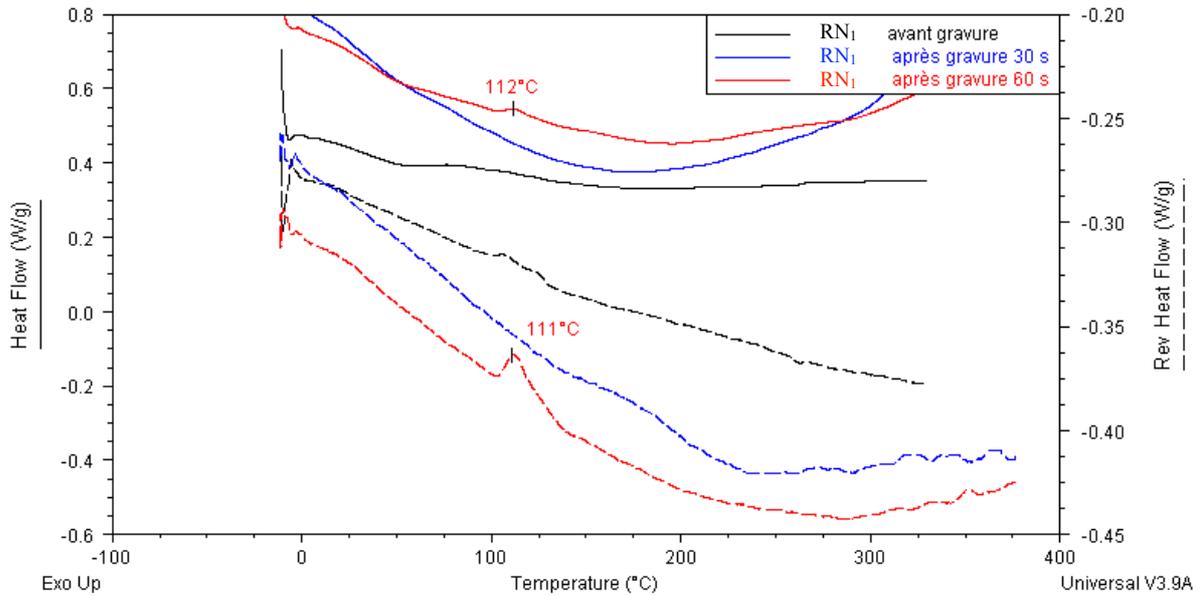


Figure III.33 : Thermogrammes DSC de la résine RN₁ avant et après une étape de gravure oxyde de 30 et 60 s

Le thermogramme TGA de cette résine (figure III.34) ne met pas en évidence de déprotection thermique du groupement HENBC. De plus, la stabilité thermique, c'est-à-dire la température à partir de laquelle la résine est dégradée, diminue après gravure.

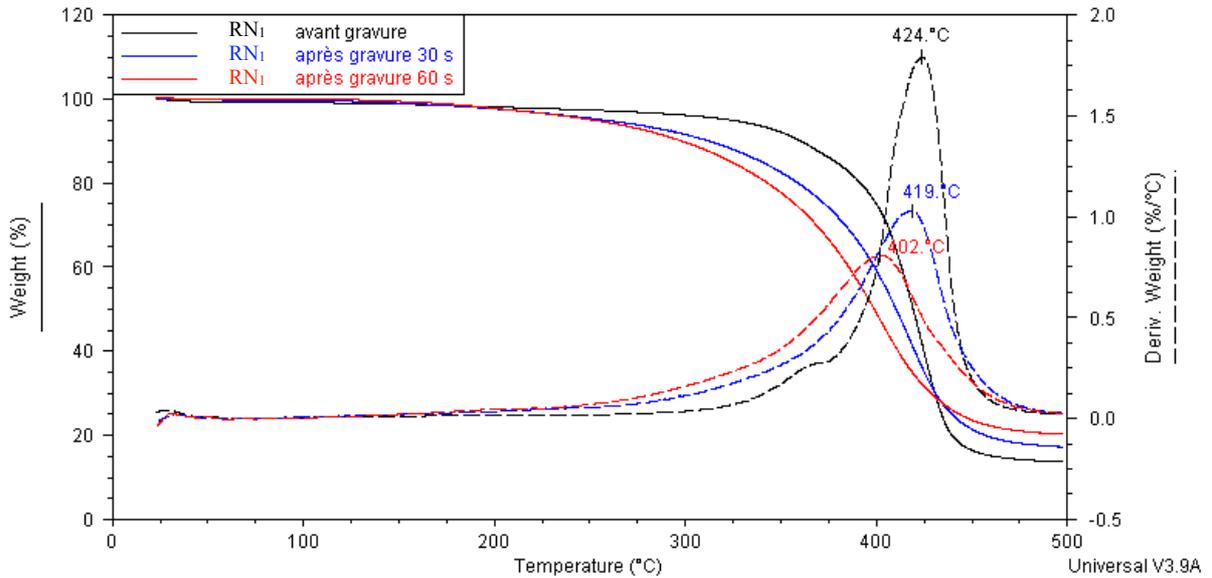


Figure III.34 : Thermogrammes TGA de la résine RN₁ avant et après une étape de gravure oxyde de 30 et 60 s

Pour cette résine, la résistance à la gravure provient de la chaîne polymère principale. Le plasma de gravure impacte la résine en détruisant les points de réticulation ce qui permet à cette dernière de se densifier, mais cela n'affecte pas sa résistance à la gravure.

III.3.3.5. Résine RN₇

Comme pour la première résine négative 193 nm, l'exploitation du thermogramme DSC (figure III.35) de la résine RN₇ reste limitée car la composition du polymère et la nature de l'agent réticulant sont inconnues. Néanmoins, il est possible d'affirmer que cette résine négative contient plus de fonctions C=O que la résine de RN₁ comme l'atteste le pic à 1730 cm⁻¹ sur le spectre FTIR de la résine de RN₇ (figure III.36).

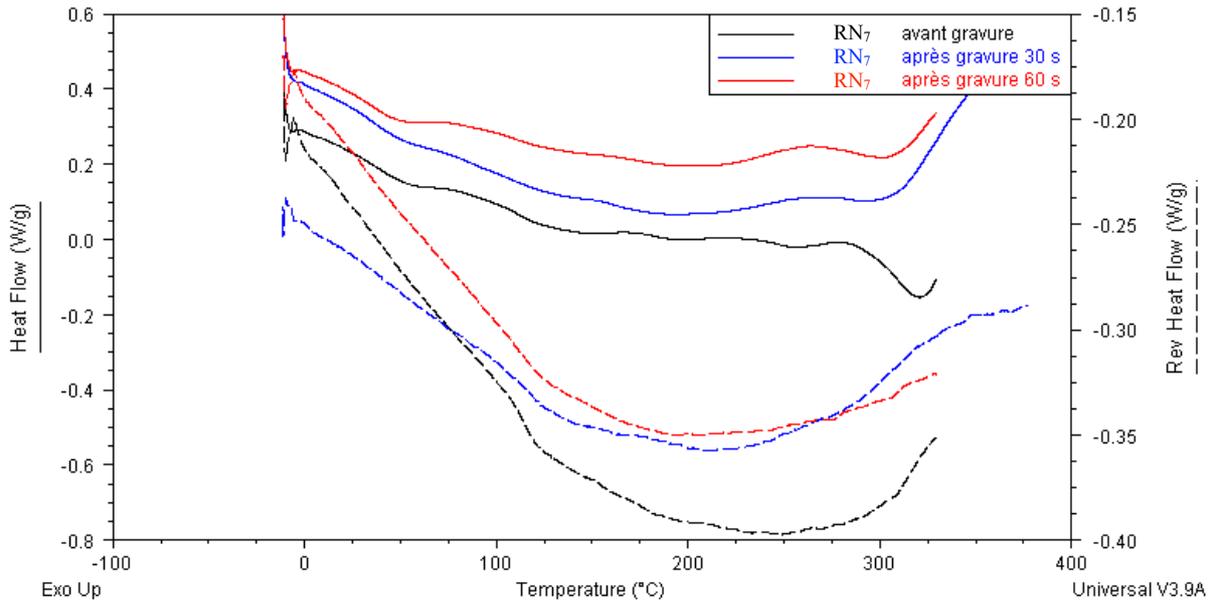


Figure III.35 : Thermogrammes DSC de la résine RN₇ avant et après une étape de gravure oxyde de 30 et 60 s

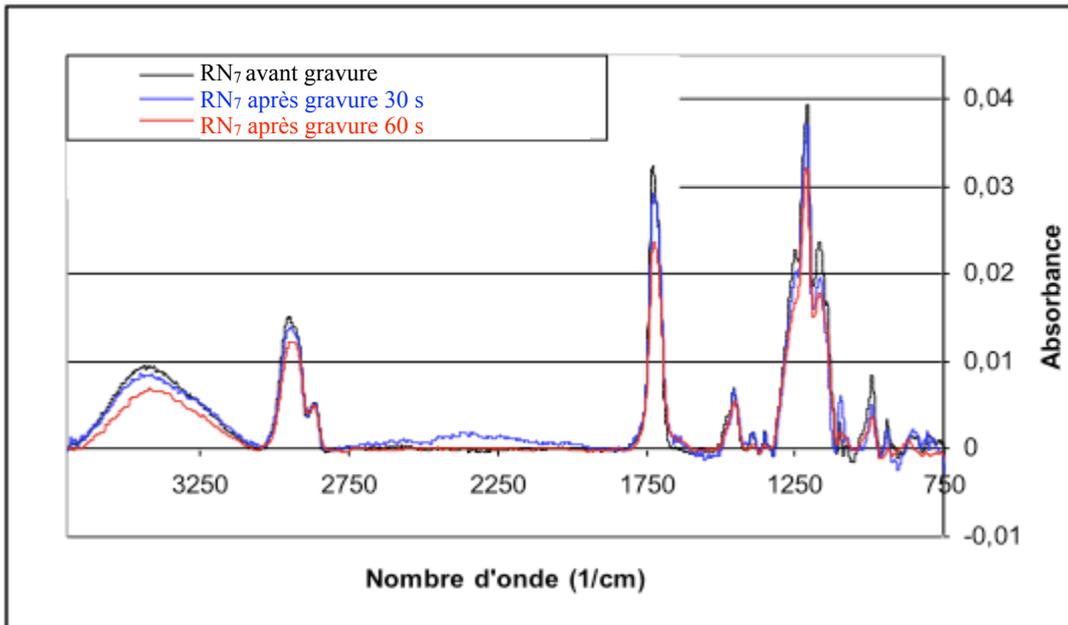


Figure III.36 : Spectres FTIR normalisés de la résine RN₇ avant et après 30 s et 60 s de gravure oxyde

Il est donc probable que cette résine, qui a succédé à plusieurs générations de résines basées sur un polymère acrylique, est toujours une résine acrylique ou bien une résine hybride oléfine cyclique /

acrylique possédant une grande proportion en groupements similaires au groupement HENBC de la résine RN₁.

Une analyse plus approfondie des spectres FTIR met en évidence la destruction de liaisons C–O–C. Ces dernières sont dues soit à la réticulation de la résine, soit à des fonctions esters. De plus, la diminution du pic à 1730 cm⁻¹ prouve, en plus de la destruction des liaisons C–O–C esters, la destruction des fonctions C=O acides carboxyliques ou esters.

Le thermogramme TGA de la résine RN₇ (figure III.37) apporte des indications supplémentaires sur la nature de la résine de cette résine.

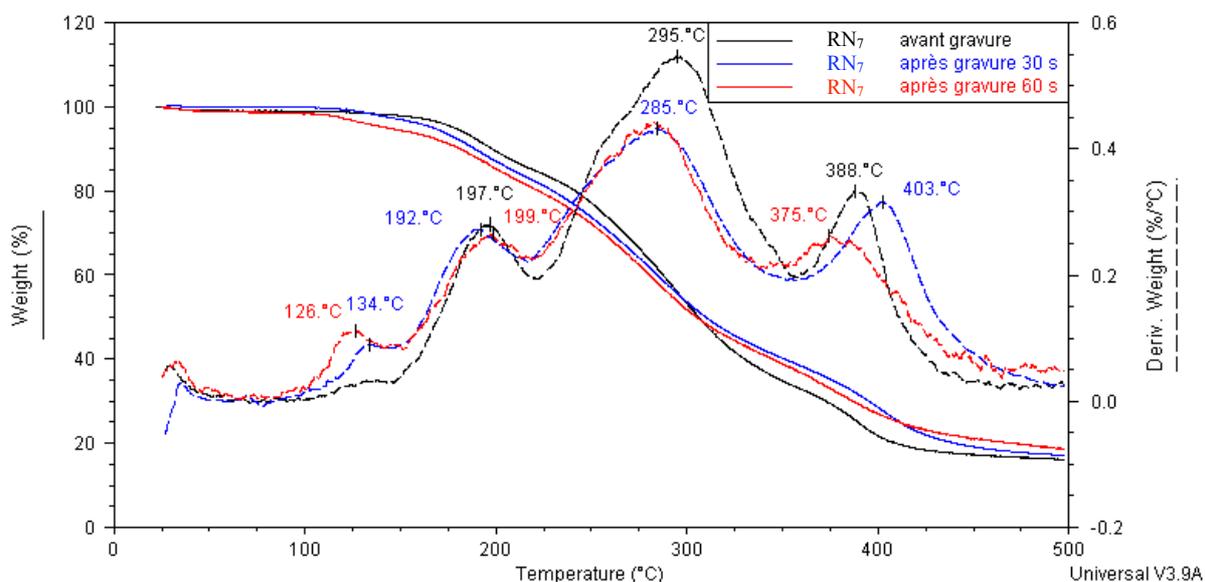


Figure III.37 : Thermogrammes TGA de la résine RN₇ avant et après une étape de gravure oxyde de 30 et 60 s

Le thermogramme est très différent de celui de l'autre résine négative de RN₁ qui est une résine oléfine cyclique. A la manière des résines acryliques possédant plusieurs groupements protecteurs, la résine RN₇ possède plusieurs pics de déprotection thermique. Ce premier indice semble donc confirmer notre hypothèse initiale, à savoir que cette résine est basée sur une chimie acrylique. L'apparition d'un pic supplémentaire après gravure aux alentours de 130 °C peut être expliquée par le dégazage de molécules détachées de la matrice réticulée. Notons que pour une résine négative, la couche de polymère a été insolée et ainsi le PAG a été transformé en acide pour permettre la réticulation pendant le recuit de PEB. La génération d'acide à partir du PAG n'est donc a priori pas responsable du nouveau pic de déprotection.

La résine RN₇, qui semble être une résine acrylique, possède une résistance à la gravure plus élevée que la résine RN₁. Pourtant si on compare les formules chimiques d'une résine négative acrylique, telle que celle présentée dans le chapitre II par IBM et JSR (figure III.38.a) à une résine négative oléfine cyclique telle que celle sur la figure III.38.b, on remarque que la résine acrylique comporte plus d'atomes d'oxygène que la résine oléfine cyclique.

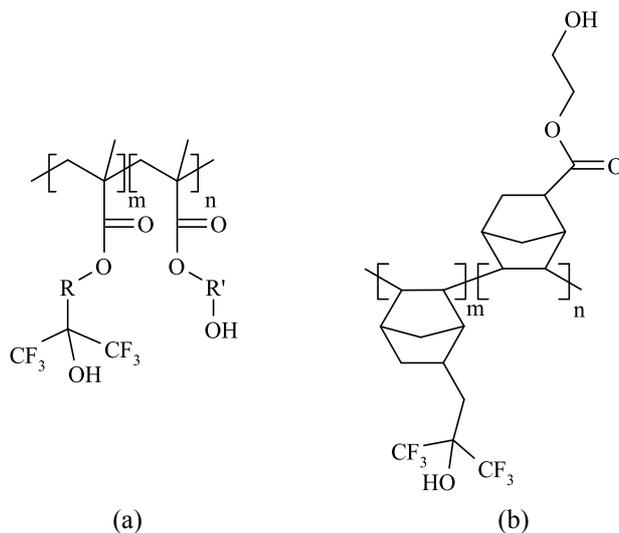


Figure III.38 : Formules des résines 193 nm négatives (a) acrylique et (b) oléfine cyclique

Selon les équations II.1, II.3 et II.4, la vitesse de gravure devrait être plus élevée pour la résine acrylique que pour l'oléfine cyclique. L'équation II.2, qui prend en compte le nombre d'atomes de carbone dans des cycles, suggère également que la résistance à la gravure de la résine RN₇ devrait être moins bonne que celle de la résine RN₁.

La masse molaire du polymère ayant un faible impact sur la vitesse de gravure [26] et la quantité faible d'agent de réticulation - qui pourrait influencer le calcul théorique de la résistance à la gravure - ne peuvent pas expliquer cette contradiction dans le comportement des résines négatives vis-à-vis d'un plasma de gravure.

Si les paramètres d'Ohnishi, de Kunz, l'IERF et l'ISP semblent marcher dans les grandes lignes, il reste nécessaire de tester chaque résine pour pouvoir connaître leurs capacités à résister à un plasma de gravure.

III.3.4. Rugosité de surface

Comme pour la résine de référence, la rugosité de surface des 5 résines 193 nm a été mesurée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.6.

Avant gravure, la rugosité de surface de toutes les résines peut être considérée comme équivalente avec la pointe de l'AFM utilisée. De plus, comme pour la résine de 248 nm de référence, la rugosité de surface générée par une étape de gravure oxyde augmente avec le temps. Après gravure, aucune des résines testées n'arrive à atteindre un niveau de rugosité aussi faible que la résine RPre.

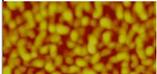
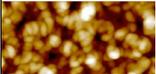
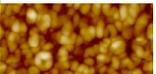
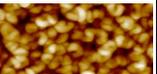
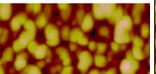
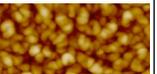
Génération de résine	248 nm	193 nm				
Tonalité	positive	positive			Négative	
	RPref	RP ₁	RP ₂	RP ₃	RN ₁	RN ₇
Rugosité de surface avant gravure (nm RMS)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Rugosité de surface pour 30 s (nm RMS)	1,7	5,5	3,6	5,4	3,8	3,9
Rugosité de surface pour 60 s (nm RMS)	3,2	8	4,7	6,9	6,0	4,9
Illustration (gravure 60 s)						

Tableau III.6 : Récapitulatif de la rugosité après gravure

Parmi les résines 193 nm, celle qui possède la rugosité de surface induite la plus faible est la résine RP₂, suivie de près par la résine négative RN₇. La résine RP₃ qui avait la meilleure résistance à la gravure a, quant à elle, une rugosité plus de deux fois supérieure à la résine de référence.

Conclusion

Vis-à-vis de l'étape de gravure oxyde choisie, les résines négatives 193 nm possèdent un comportement qui n'exclut pas leur utilisation en lithographie pour les nœuds technologiques à venir lorsqu'on les compare aux résines positives actuellement utilisées. La résine RN₇ présente une vitesse de gravure équivalente à la résine 193 nm positive actuellement utilisée à STMicroelectronics pour la fabrication de circuits pour un temps de gravure faible. Pour des temps plus élevés, sa vitesse de gravure est comparable aux résines utilisées pour les dimensions moins critiques, mais elle possède une rugosité de surface bien inférieure à la résine 65 nm de référence, la RP₃.

Puisque la rugosité de ligne transférée dans le substrat est un point critique, l'utilisation d'une résine négative pourrait être envisageable dans le futur, d'autant plus que les résines négatives, ne bénéficiant pas des mêmes efforts pour leur développement que les résines positives, sont encore amenées à évoluer de manière significative.

Cette étude préliminaire des résines a cependant révélé une faiblesse des résines à amplification chimique 193 nm positives qu'il est intéressant d'étudier : la gravure provoque une perte des groupements protecteurs résistant à la gravure. On peut supposer que cette perte provoque une diminution de la résistance à la gravure qui se superpose à une densification de la résine.

Compte tenu de l'analyse de la résine RPref avant et après l'étape de gravure oxyde, nous pensons que le PAG contenu dans la résine est responsable d'une réaction de déprotection qui provoque la perte des groupements greffés sur la chaîne principale.

Dans le chapitre IV, nous allons procéder à différentes formulations de résines pour étudier l'impact du composé photo-actif sur les modifications observées de la résine lors de la gravure.

Bibliographie Chapitre III

- [1] H. Kim *et al.*, “Design and Performance of Photoresist Materials for ArF Lithography”, Proc. of SPIE, vol. 4345, p. 776, 2001
- [2] Publication retirée pour assurer la confidentialité
- [3] W. Conley *et al.*, “Negative Photoresist for 157 nm Microlithography; A Progress Report”, Proc. of SPIE, vol. 4690, p. 94, 2002
- [4] S. Fu *et al.*, “The Kinetics of a Negative Tone Acrylic Photoresist for 193 nm Lithography”, J. of Pol. Sci. Part A, Vol. 38, p. 954, 2000
- [5] E. Reichmanis *et al.*, “Chemical Amplification Mechanisms for Microlithography”, Chem. Mater., vol. 3, p. 394, 1991
- [6] “International Technology Roadmap for Semiconductors”, “Lithography”, 2006 update
- [7] H. Kim *et al.*, “Design and Performance of Photoresist Materials for ArF Lithography”, Proc. of SPIE, vol. 4345, p. 776, 2001
- [8] T. Wallow *et al.*, “Reactive Ion Etching of 193 nm Resist Candidates: Current Platforms; Future Requirements”, Proc. of SPIE, vol. 3333, p. 92, 1998
- [9] X. Hua, “Mechanistic Studies of Plasma-Surface Interactions during Nanoscale Patterning of Advanced Electronic Materials using Plasma”, Thèse de doctorat, Université du Maryland, 2006
- [10] R. Kwong *et al.*, “Reactive Ion Etch Studies of DUV Resists”, Proc. of SPIE, vol. 3678, p. 1209, 1999
- [11] J. Klein *et al.*, “Synthesis and Characterization of high Molecular Weight poly(tertobutyl acrylate)”, Polymer Bulletin, vol. 24, p. 39, 1990
- [12] K. Walters *et al.*, “Polymer Surface Modification – Tuneable Property Grafted Layers”, unpublished poster
- [13] R. Kunz *et al.*, “Limits to Etch Resistance for 193 nm Single Layer Resists”, Proc. of SPIE, vol. 2724, p. 365, 1996
- [14] A. Mahorowala *et al.*, “Impact of Thin Film Resist Process on Post Etch LER”, Proc. of SPIE, vol. 5039, p. 213, 2003
- [15] D. Goldfarb *et al.*, “Effect of Thin Film Imaging on LER Transfer to Underlayers during Etch Process”, J. Vac. Sci. Technol., vol. B22(2), p. 647, Mar/Apr 2004
- [16] A. Pawloski *et al.*, “The Transfer of Photoresist LER Through Etch”, Proc. of SPIE, vol. 6153, n° 18, 2006
- [17] A. Tserepi *et al.*, “Surface and Line Edge Roughness in Plasma Developed Resists”, Microelectronic Engineering, vol. 57-58, p. 547, 2001
- [18] A. Mahorowala *et al.*, “Line Edge Roughness Reduction by Plasma curing Photoresist”, Proc. of SPIE, vol. 5753, p. 380, 2005
- [19] V. Constantoudis *et al.*, “Roughness Characterization in Positive and Negative Resists”, Microelectronic Engineering, vol. 61-62, p. 793, 2002

- [20] K. Patterson *et al.*, “Improving the Performance of 193 nm Photoresists Based on Alicyclic Polymers”, Proc. of SPIE, vol. 3333, p. 425, 1998
- [21] M. McCallum *et al.*, “Integration Considerations for 193 nm Photoresists”, Microelectronic Engineering, vol. 46, p. 335, 1999
- [22] B. Mortini *et al.*, “Investigation of 193 nm Resist and Plasma Interactions during an Oxide Etching Process”, Proc. of SPIE, vol. 5039, p. 847, 2003
- [23] “Spectra Structure Correlation in the Mid- and Far- Infrared”, manuel d'utilisation Perkin Elmer
- [24] H. Kawahira *et al.*, “Changes of Chemical Nature of Photoresists Induced by Various Plasma Treatments and Their Impact on LWR”, Proc. of SPIE, vol. 6153, n° 19, 2006
- [25] Y. Kaimoto *et al.*, “Alicyclic Polymer for ArF and KrF Excimer Resist Based on Chemical Amplification”, Proc. of SPIE, vol. 1672, p. 66, 1992
- [26] H. Gokan *et al.*, “Dry Etch Resistance of Organic Materials”, J. Electrochem. Soc., vol. 130, p. 143, 1983

Chapitre IV : Etude de l'origine des modifications observées lors de la gravure

Chapitre IV : Etude de l'origine des modifications observées lors de la gravure

Lors de l'étude préliminaire des résines, nous avons remarqué qu'une modification chimique de la matrice polymère se produisait lors d'une étape de gravure plasma. Pour la résine 248 nm de référence utilisée lors de cette évaluation, les thermogrammes TGA indiquaient la disparition d'un des pics de déprotection thermique que nous avons attribué au PAG de la résine. La diminution des températures de déprotection après gravure ainsi que la réduction de l'énergie nécessaire pour réaliser ces déprotections laissent à penser que la réaction d'amplification chimique est catalysée. L'hypothèse que le plasma de gravure interagirait avec le PAG a alors été formulée. Cette interaction produirait un acide qui catalyserait ensuite la réaction de déprotection. Pour que la réaction d'amplification chimique ait lieu, il faut de plus une augmentation de la température de la résine lors du procédé de gravure.

Dans un premier temps, nous nous sommes donc intéressés à la température de surface des plaques lors de la gravure ainsi qu'au comportement des PAG durant un traitement thermique.

IV.1. Mesure de la température de surface lors de la gravure

Malgré le contrôle de la température en face arrière des tranches de silicium lors de la gravure, un échauffement en surface est possible à cause du bombardement par les ions et les électrons très énergétiques du plasma [1]. Afin de vérifier la température à laquelle est soumise la résine durant cette étape, nous avons fixé des rubans thermosensibles Thermax® sur une plaque pendant une étape de gravure oxyde standard. Le ruban est protégé par une couche de Capton®, un film de poly(imide) d'environ 12,5 µm d'épaisseur (figure IV.1). Il est habituellement utilisé par les graveurs pour protéger certaines zones lors de la gravure car il possède une très bonne résistance aux plasmas.

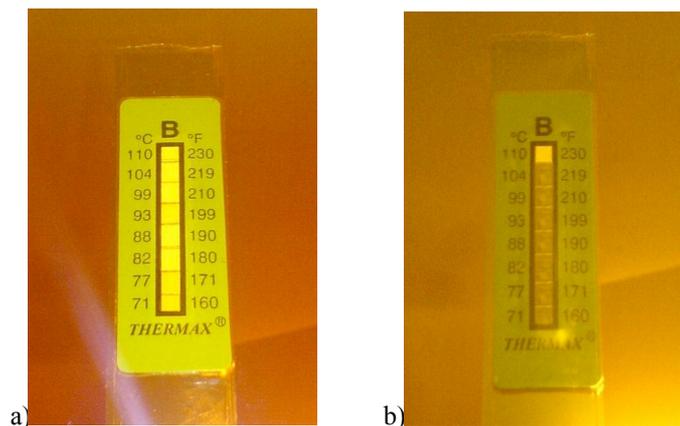


Figure IV.1 : Image des rubans thermovisuels thermax (a) avant gravure et (b) après gravure

Dans les conditions de plasma utilisées dans le chapitre III (cf. paragraphe III.1.2), la température en surface de plaque atteint environ 104 °C (entre 104 °C et 109 °C) pendant la gravure. D'après l'analyse par TGA des résines utilisées jusqu'à présent, cette température n'est pas suffisante pour induire à elle seule des modifications telle que la déprotection thermique dans les résines. Par contre, le comportement des PAG n'est pas connu lorsqu'on augmente leur température.

IV.2. Etude des PAG

Pour vérifier la stabilité thermique des PAG, nous avons alors procédé aux analyses par DSC et TGA de certains PAG modèles. En effet, si la dissociation thermique du PAG peut générer de l'acide, ce dernier pourrait catalyser la réaction d'amplification chimique.

IV.2.1. Analyse thermique de PAG

IV.2.1.1. Analyse de PAG modèles

La stabilité thermique des sels de sulfonium et d'iodonium est connue pour être supérieure à celle des sels de diazonium [2], mais elle dépend de la nature du contre ion de l'acide. La formulation des résines étudiées dans le chapitre III n'a pas été divulguée par les fabricants : la nature et le nombre de PAG utilisés restent inconnus. Nous avons donc choisi quatre photogénérateurs d'acide couramment employés dans la formulation des résines : deux sels d'iodonium et deux sels de sulfonium (figure IV. 2).

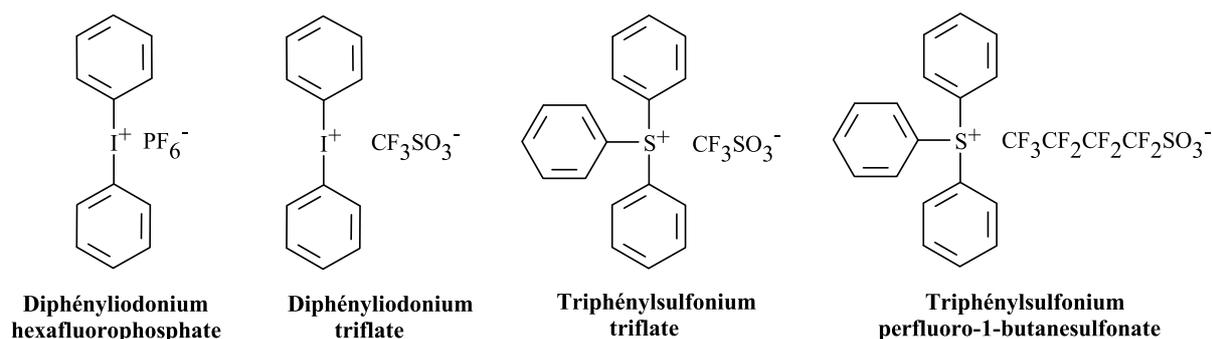


Figure IV.2 : Formules des PAG utilisés pour l'étude du comportement thermique

Les deux sels d'iodonium sont le diphényliodonium hexafluorophosphate (DPI-HFP) et le diphényliodonium triflate (DPI-Tr) (Aldrich). Les acides produits par ces PAG sont l'acide hexafluorophosphorique (HPF₆) et l'acide triflique (acide trifluorométhanesulfonique : CF₃SO₃H), deux acides de petite taille et qui ont donc une grande longueur de diffusion. Ils ont été choisis pour comparer la température de dégradation thermique de sels d'iodonium pour des tailles de contre-ions similaires.

Les deux sels de sulfonium sont le triphénylsulfonium triflate (TPS-Tr) et le triphénylsulfonium perfluoro-1-butanesulfonate (TPS-PFBS) (Aldrich). Ces deux PAG produisent des acides de tailles différentes : petite pour l'acide triflique et une plus grande pour l'acide nonafluorobutane-1-sulfonique. Les longueurs de diffusion de ces deux molécules sont donc différentes. Le TPS-Tr a été choisi pour être comparé au DPI-Tr et ainsi évaluer la stabilité thermique des sels d'onium possédant un contre-ion identique. Le TPS-PFBS a été choisi pour évaluer l'influence de la longueur de la chaîne perfluorocarbonée sur la température de dégradation thermique.

Les thermogrammes TGA des quatre PAG choisis pour cette étude sont présentés sur la figure IV.3. Le signal de la dérivée de la perte de masse a été ajouté au signal classique pour mettre en avant les températures de début de dégradation de ces composés.

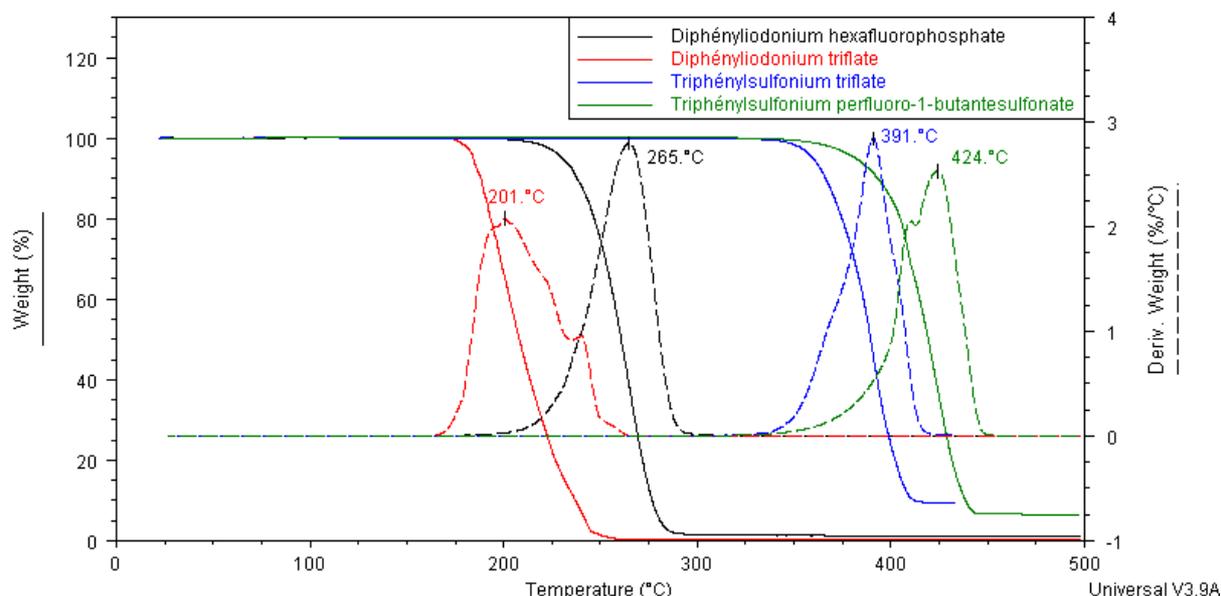


Figure IV.3 : Thermogrammes TGA de quatre PAG : le diphényliodonium hexafluorophosphate, le diphényliodonium triflate, le triphénylsulfonium triflate et le triphénylsulfonium perfluoro-1-butanesulfonate

Dans un premier temps, on remarque la supériorité de la stabilité thermique des sels de sulfonium vis-à-vis de celle des sels d'iodonium. A taille de contre ion-égale, la différence dans la température de début de dégradation entre le DPI-Tr (165 °C) et le TPS-Tr (315 °C) est de 200 °C. Lorsque les contre-ions sont différents, cette disparité n'est que de 30 °C entre le DPI-HFP (195 °C) et le DPI-Tr (165 °C) et seulement de 5 °C entre TPS-Tr (315 °C) et le TPS-PFBS (320 °C).

Pour les quatre PAG analysés, la température de début de dégradation thermique reste supérieure d'au minimum 60 °C à la température qui peut être mesurée sur la surface des plaques lors de l'étape de gravure.

Cependant, l'analyse TGA n'est pas suffisante pour caractériser les PAG et connaître leur comportement thermique, car cette méthode ne permet pas de déterminer avec précision la température à laquelle se produit une dégradation. En effet, la température indiquée par thermogravimétrie est la température à laquelle un produit volatile est dégazé. Il se peut donc que des transformations de la matière aient lieu sans qu'il y ait perte de masse et pour cette raison, ces quatre PAG ont également été analysés par DSC (figures IV.5 à IV.9). Les signaux de flux de chaleur réversible n'ont été ajoutés que lorsqu'ils apportaient des informations complémentaires au signal du flux total.

La DSC du DPI-HFP (figure IV.5) révèle un pic endothermique vers 145 °C qui correspond selon la littérature à la fusion de ce PAG [3]. On observe également la dégradation du PAG qui commence aux alentours de 200 °C comme indiqué par TGA.

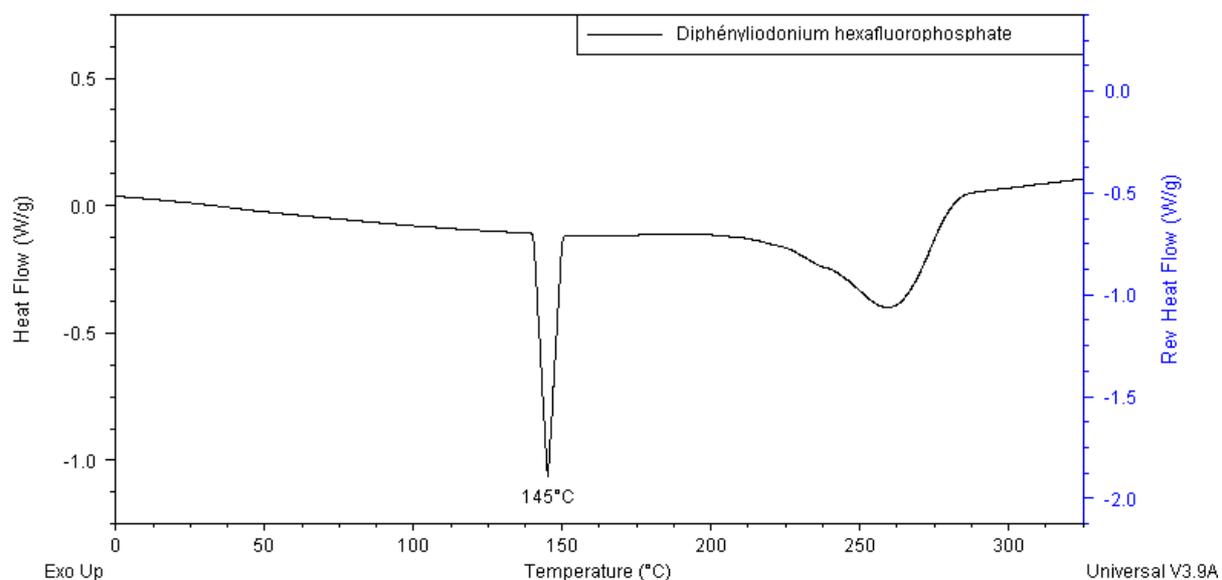


Figure IV.5 : Thermogramme DSC du DPI-HFP

Pour vérifier que l'on observe bien une fusion du PAG, nous lui avons imposé un cycle de température consistant en une rampe de montée en température de 5 °C par minute de -10 à 185 °C (pour rester en dessous de la température de dégradation thermique), suivie d'un refroidissement à température ambiante puis d'une remontée à 185 °C en appliquant la même rampe (figure IV.6).

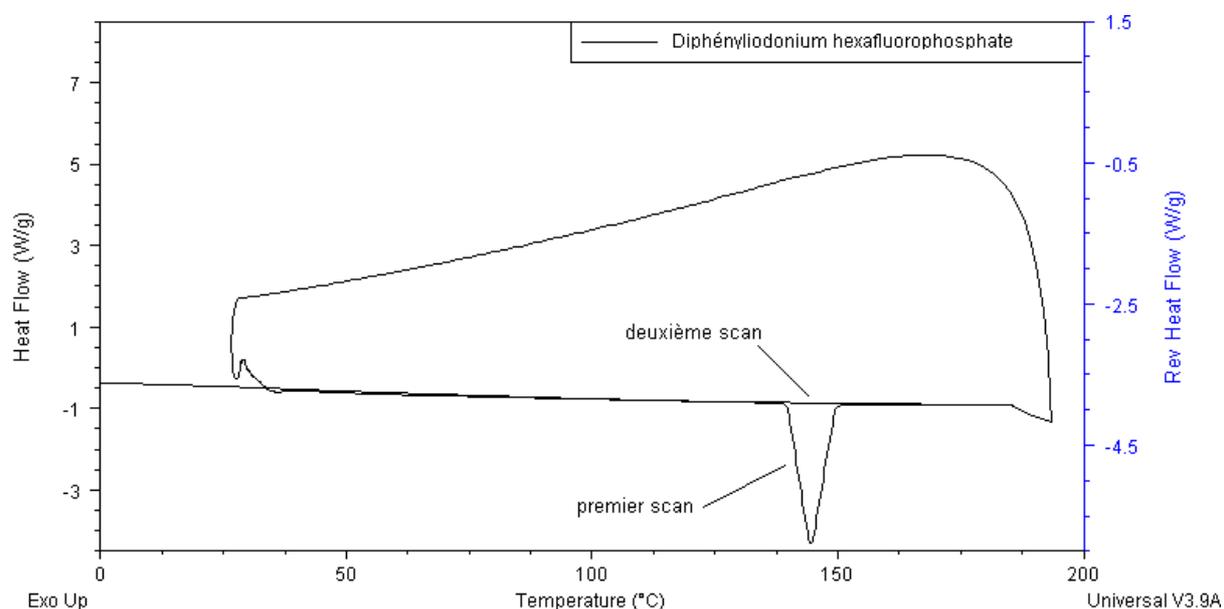


Figure IV.6 : Thermogramme DSC du DPI-HFP lors d'un cycle de température

On remarque ici qu'il n'y a pas de pic de recristallisation visible lors du retour à température ambiante et que l'on n'observe plus le pic endothermique de fusion lors de la seconde montée en température. Il semble donc bien que le PAG soit modifié simultanément à la fusion et que ce changement chimique empêche la recristallisation du produit.

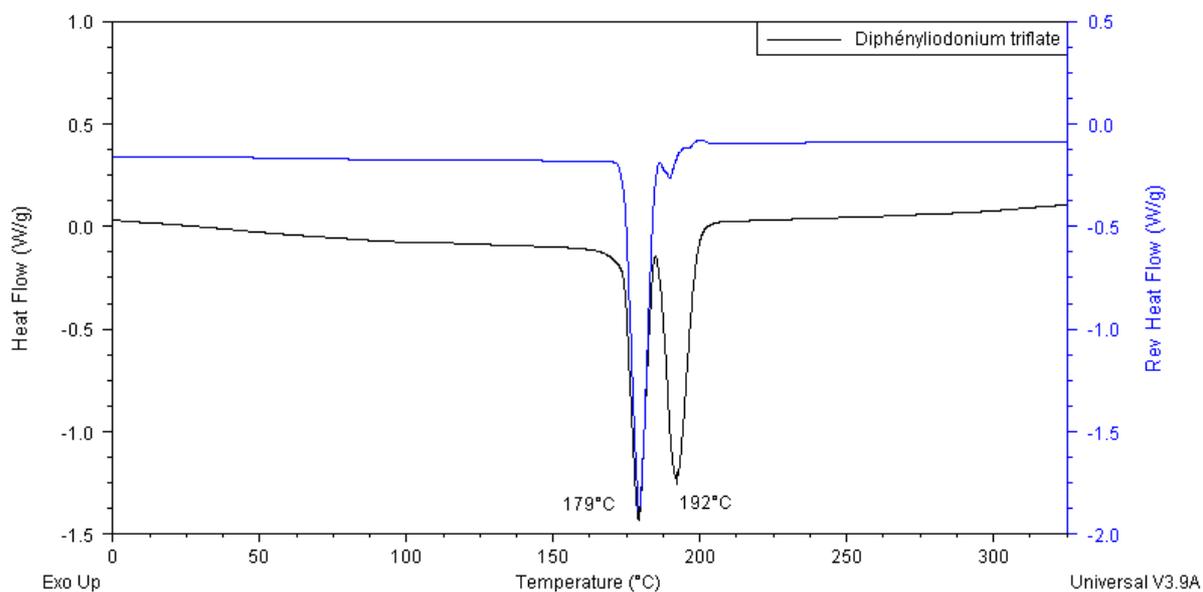


Figure IV.7 : Thermogramme DSC du DPI-Tr

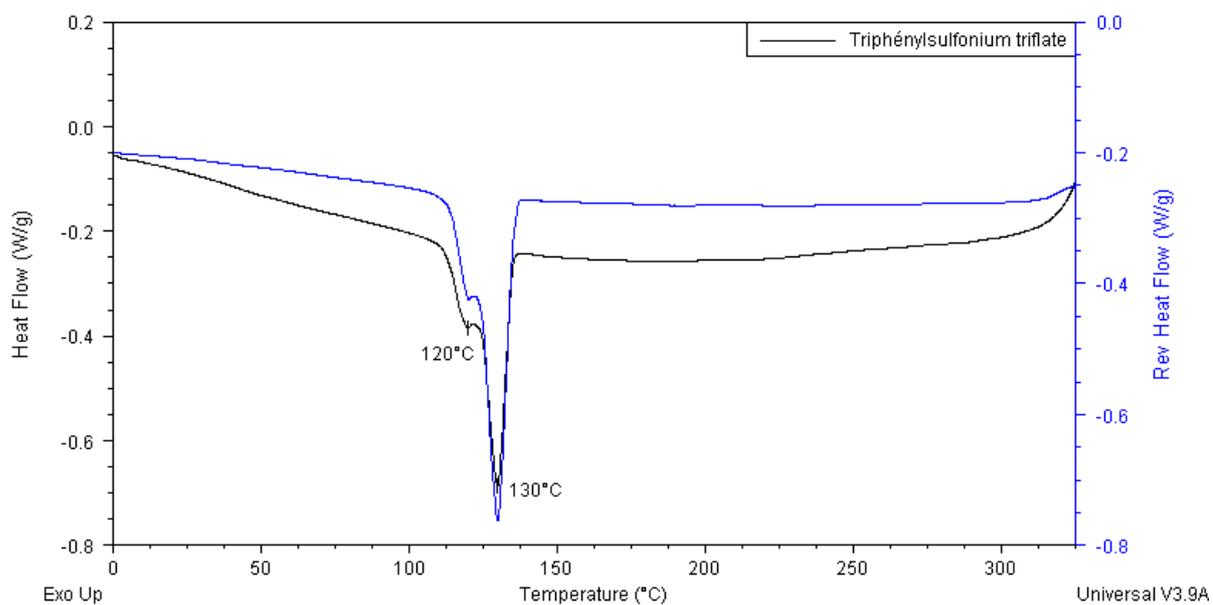


Figure IV.8 : Thermogramme DSC du TPS-Tr

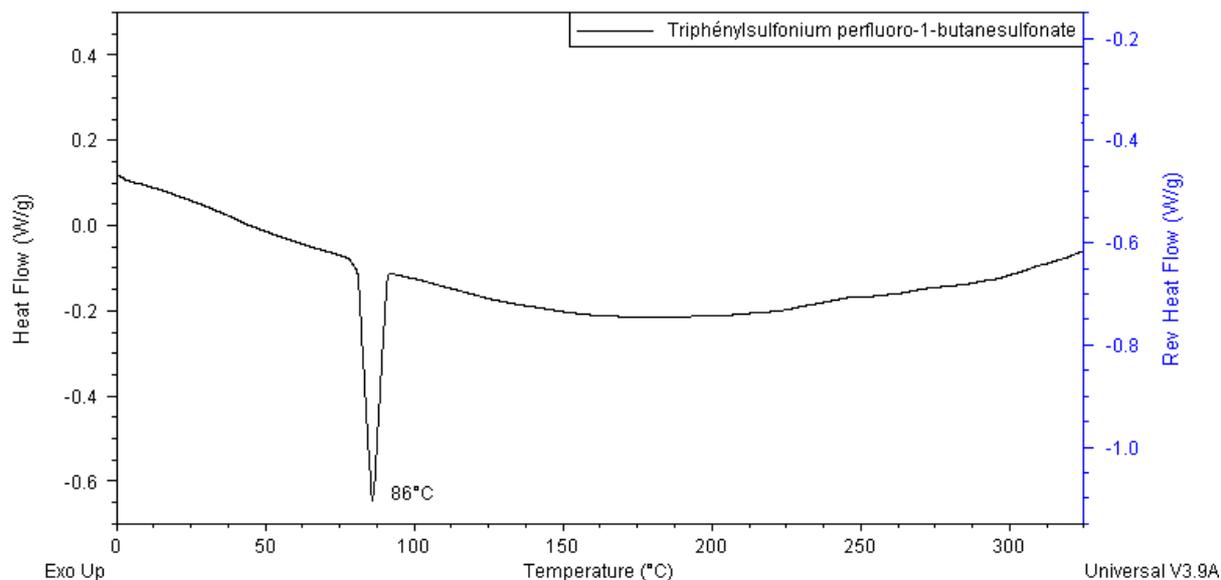


Figure IV.9 : Thermogramme DSC du TPS-PFBS

On retrouve par analyse DSC sur les figures IV.7, IV.8 et IV.9 les températures de fusion du DPI-Tr (179 °C) [4, 5], du TPS-Tr (130 °C) [6, 7] et du TPS-PFBS (86 °C) [8].

Aucune indication sur les thermogrammes de ces produits ne permet de détecter la conversion thermique des PAG en acides et ainsi de justifier, par simple augmentation de la température de surface des plaques durant la gravure, la déprotection des résines 193 nm. De plus, les températures de dégradation thermique observées pour les quatre PAG sont supérieures à la température atteinte en surface des plaques. Ainsi, la modification thermique des PAG ne peut pas expliquer les transformations décrites dans le chapitre III.

IV.2.1.2. Analyse du PAG de la résine RPref

Suite à la découverte des problèmes des résines 193 nm soumises à une étape de gravure plasma et, en particulier, compte tenu des observations réalisées avec l'RPref (cf. paragraphe III.2.), le fournisseur a mis à notre disposition le PAG de cette résine : le bis-(*t*-butylphényl)-iodonium 2-trifluorométhylbenzènesulfonate (BPI-TFMBS) comme présenté sur la figure IV.10.

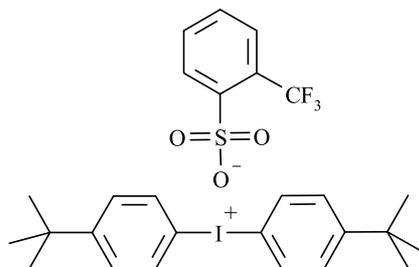


Figure IV.10 : Formule du PAG de l'RPref : BPI-TFMBS

Le BPI-TFMBS a donc également été testé par TGA (figure IV.11) et peut être comparé au DPI-HFP et au DPI-Tr.

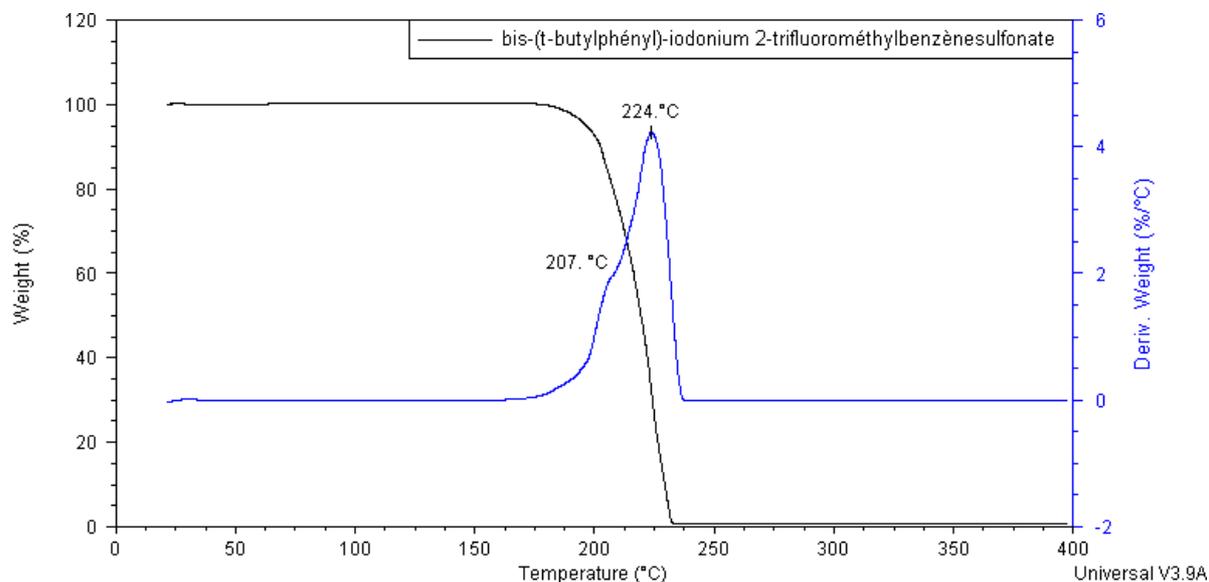


Figure IV.11 : Thermogramme TGA du PAG de la résine RPreff : BPI-TFMBS

On note la température de début de déprotection à 175 °C mais le pic dédoublé atteint un maximum à environ 224 °C. Ces températures sont comparables au DPI-HFP et au DPI-Tr, dont les structures de l'ion iodonium sont similaires. Lorsqu'on compare ce thermogramme TGA à celui de la résine RPreff (cf. figure III.11), on remarque qu'il n'est pas évident d'attribuer l'un des deux pics de dégradation à 183 °C ou 231 °C à la dégradation du PAG de l'RPreff. Puisqu'aucun de ces deux pics ne correspond au pic trouvé pour le PAG seul, on peut déduire qu'il y a une interaction entre le PAG et la matrice polymère qui modifie la température de dégradation lorsque le PAG est dispersé dans la résine.

IV.1.2. Vérification de l'impact de la température sur la déprotection de la résine

Finalement, le test le plus simple, qui peut être mis en œuvre pour savoir si l'augmentation de la température génère de l'acide à partir du PAG, a été de chauffer une résine au-dessus de la température de dégradation du PAG et de vérifier ensuite après PEB si la résine se dissolvait dans le développeur. La seule contrainte a été de rester en dessous de la température de déprotection thermique de la résine : en effet, si l'on dépasse cette température il n'y a plus besoin du PAG pour rendre la résine soluble.

La température de déprotection du PAG de l'RPreff est supposée être aux alentours de 183 °C dans la formulation complète de la résine alors que la température de début de dégradation thermique est d'environ 200 °C. Nous avons donc fait subir à une plaque d'RPreff un recuit thermique à 180 °C pendant 60 s puis essayé de développer la résine : celle-ci était non soluble. L'analyse TGA du produit indique comme prévu la disparition du premier pic de dégradation thermique du PAG à 183 °C ainsi que le maintien du second pic à 231 °C. Cette résine n'a donc pas été déprotégée par l'activation de l'acide. Ce point est confirmé par spectroscopie FTIR de la résine après recuit : elle ne montre pas de déprotection de la résine par diminution du pic caractéristique lié aux liaisons C–O–C.

Il semble donc que le PAG ne joue pas un rôle clé dans la dégradation de la résine 248 nm lors de la gravure.

Notons que si nous avions disposé du polymère de la résine RPref, nous n'aurions a priori pas pu le formuler avec les PAG 193 nm de l'étude précédente pour répéter cette expérience. En effet, les températures de dégradation thermique des quatre PAG sont supérieures à la température de déprotection thermique de l'RPref. Ces températures auraient éventuellement pu être abaissées, comme dans le cas du BPI-TFMBS, lorsque les PAG sont dispersés dans le polymère. Un problème supplémentaire se serait tout de même posé : il aurait fallu s'assurer que la dispersion du PAG dans la matrice polymère soit homogène pour pouvoir aboutir à une conclusion sur l'impact d'une élévation de la température sur la production de PAG.

IV.3. Emission optique du plasma de gravure

L'émission optique par les plasmas de gravure est un phénomène connu et largement utilisé pour déterminer la fin d'attaque de certaines couches. En effet, certaines espèces chimiques apparaissent ou disparaissent lors de l'étape de transfert, et le suivi de leur raie caractéristique permet de conclure sur la nécessité de poursuivre la gravure ou non. Le tableau IV.1 présente les longueurs d'onde caractéristiques des espèces présentes dans les plasmas : aucune ne correspond aux longueurs d'onde utilisées pour la lithographie optique pour activer le PAG. Néanmoins, le spectre d'émission enregistré pour une chimie de gravure CF_4 (cf. figure I.14) montre que le plasma émet des photons à d'autres longueurs d'ondes, y compris proche de l'absorption du PAG de la résine de référence 248 nm.

Dans le cadre de ces travaux, il n'a pas été possible d'enregistrer le spectre d'émission du plasma de gravure pour la chimie de référence choisie dans le chapitre précédent. En effet, le montage d'une fibre optique n'était pas possible sur l'appareil de gravure.

Néanmoins, nous avons pu utiliser une autre chambre de gravure mais qui ne disposait pas des mêmes lignes de gaz. Le gaz fluorocarboné C_4F_8 a donc été remplacé par le CF_4 et le CO n'a pas pu être utilisé. Lors des premiers tests, le spectre d'émission présentait des saturations liées à la très forte émission optique par le plasma et la puissance de la source a donc du être limitée. Notons tout de même qu'avec une puissance source diminuée nous avons cependant pu retrouver les pics observés lors de la saturation du capteur optique.

La chimie de gravure utilisée pour enregistrer le spectre d'émission lors de la gravure d'une résine 193 nm est donc : CF_4 (10 sccm), Ar (200 sccm), O_2 (5 sccm) avec une puissance source de 1000 W. Le spectre d'émission normalisé est donné sur la figure IV.12.

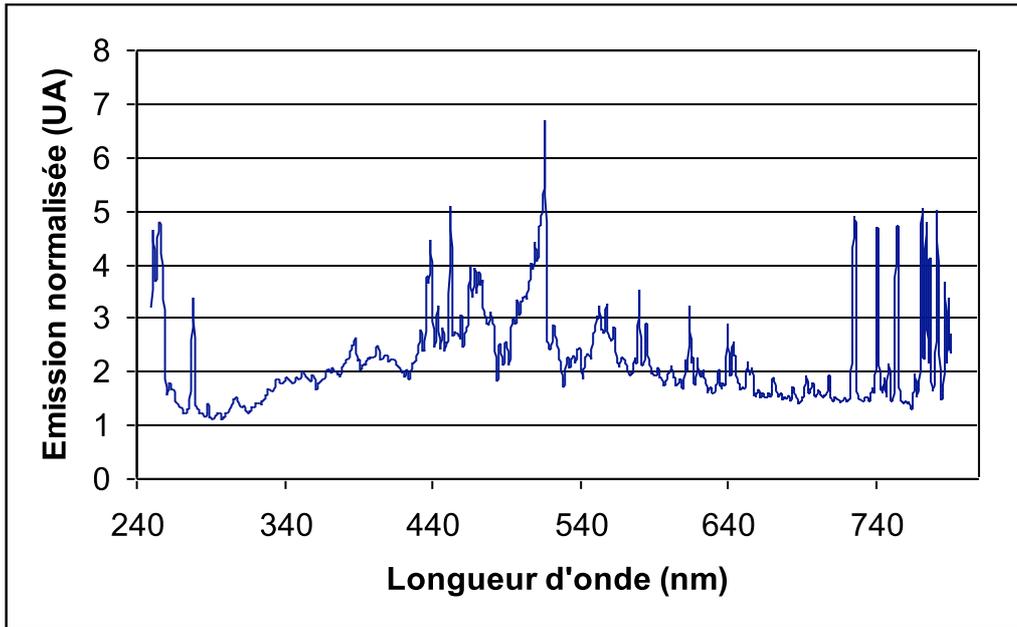


Figure IV.12 : Spectre d'émission optique lors d'une gravure plasma de chimie proche des conditions standard

Longueur d'onde d'émission (nm)	Espèces associées	Longueur d'onde d'émission (nm)	Espèces associées
251,5	Si	580	N ₂
256	SiO	586	CO
278	SiO, CO	615,5	O
438	CO	640	SiF
453,5	SiF	643,5	CO
471,5	C ₂	727	Ar
516	C ₂	741,5	Cl
550,5	Ar	755	F
558,5	Ar	771,5	Cl
563	O ₂ ⁺	782	O

Tableau IV.1 : Attribution des pics du spectre d'émission optique du plasma de gravure (figure IV.12)

On notera une légère pollution par du chlore de la chambre purgée à l'azote et la production de CO lors de la gravure des résines 193 nm. Malgré tout, l'absence du CO dans la chimie de gravure utilisée pour l'enregistrement du spectre peut signifier qu'il existe des pics supplémentaires d'émission lors de l'étape de gravure utilisant la chimie de gravure de référence. Les tables de raies d'émission spectrales ne font toutefois pas mention d'émissions optiques en dessous de 201 nm pour les espèces CO et CO⁺ [9]. Le principal impact de l'absence du CO dans la chimie de gravure est le plus faible dépôt de matériau organique sur la surface à graver et donc une vitesse de gravure plus élevée [10].

Le léger pic à 288,5 nm sur le spectre d'émission (figure I.12) est attribué à l'émission de CO₂⁺ pour un plasma contenant du CO₂ : il est donc probable que la résine dégaze du CO₂ pendant la gravure, mais il n'est pas possible de dire avec certitude s'il est dû à la déprotection totale d'une résine comme décrit sur la figure II.10.

Mise à part l'absence de certains gaz, un deuxième inconvénient est à noter : la cellule de mesure ne permet pas d'enregistrer l'émission de photons à 193 nm. Toutefois, en regardant les spectres d'absorbance, du TPS-PFBS (figure IV.13) et du BPI-TFMBS (figure IV.14), on constate de larges bandes d'absorbance aux faibles longueurs d'onde. Il est donc très probable que ces PAG, comme tous les PAG 193 nm, absorbent à certaines des longueurs d'onde émises par le plasma.

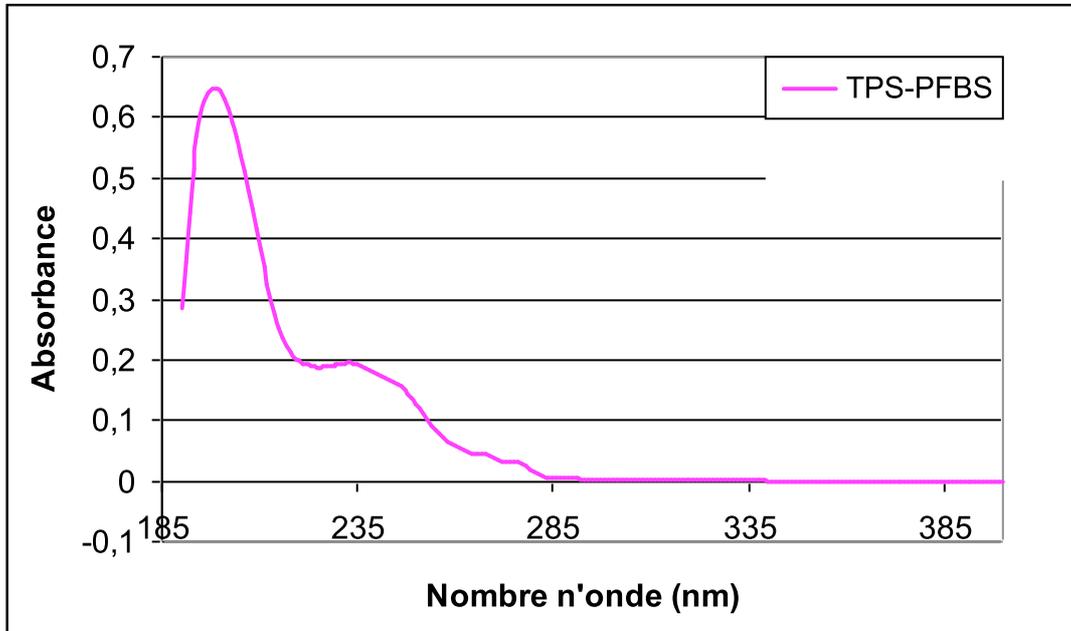


Figure IV.13 : Spectre d'absorbance UV d'un PAG 193 nm : TPS-PFBS

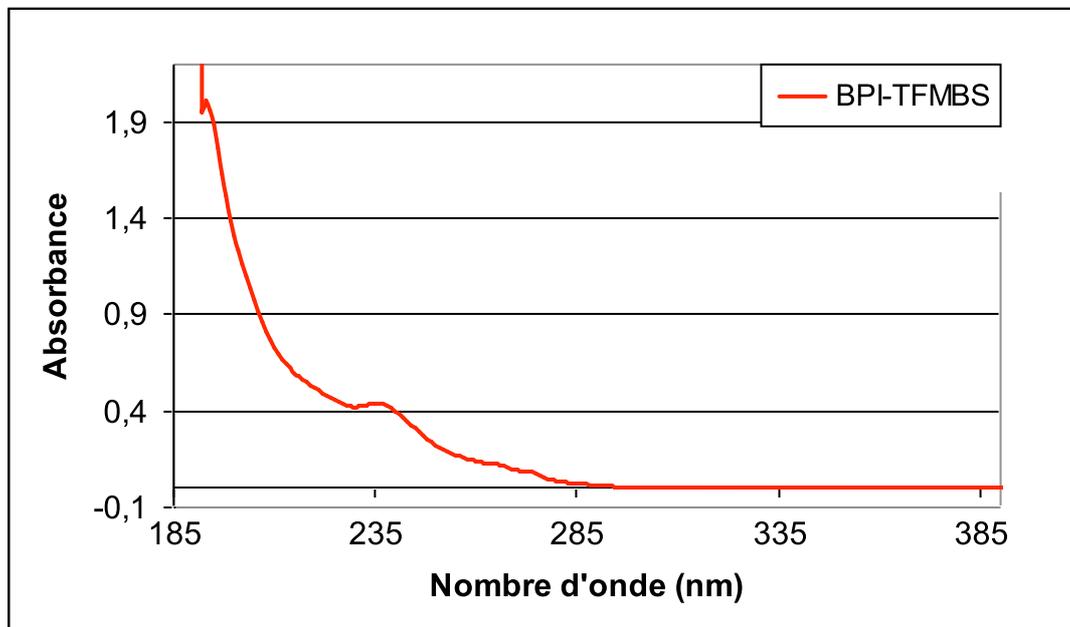


Figure IV.14 : Spectre d'absorbance UV du PAG de l'RPRef : BPI-TFMBS

Nous pouvons donc vérifier que l'absorbance du PAG de l'RPRef est plus élevée vers 245 nm (0,31) que celle du TPS-PFBS (0,16), longueur d'onde à laquelle le plasma de gravure émet fortement. Il est cependant impossible de relier l'émission du plasma mesurée précédemment à une dose reçue par

la résine et on ne peut donc pas prédire si l'émission est suffisante pour pouvoir engendrer la formation de l'acide.

IV.4. Etude de formulations partielles et de résines modèles

Compte tenu des résultats de la dégradation des résines lors de l'étape de gravure plasma et dans le but d'améliorer les propriétés de résistance à la gravure, deux fabricants ont collaboré à notre étude en fournissant des formulations partielles et des polymères modèles de leurs résines positives.

L'étude préliminaire a révélé que certains groupements protecteurs dégazaient alors que d'autres restaient piégés dans la matrice lors d'une étape de gravure plasma. Trois voies sont donc envisagées par la suite pour améliorer la résistance à la gravure des résines 193 nm positives :

- étudier des formulations de résines sans PAG pour comprendre son rôle dans les dégradations lors de la gravure ;
- étudier des groupements protecteurs résistants à la gravure de taille et d'énergie d'activation différentes ;
- étudier des polymères de nature différente.

Pour l'ensemble de ces études, un des fournisseur a fourni quatre polymères prenant en compte les paramètres que nous voulions étudier. Ce fournisseur était initialement réticent à dévoiler ses formules chimiques car ils emploient des monomères également utilisés dans des résines commerciales. Pour la compréhension des phénomènes liés à la dégradation des résines il a cependant été nécessaire d'avoir accès à ces informations confidentielles qui ont finalement été dévoilées.

Le "polymère A" est basé sur un polymère méthacrylique : c'est un terpolymère de méthacrylate de 2-méthyl-2-adamantyle (MAMA), de méthacrylate de γ -butyrolactone (GBLMA) et de 3-hydroxy-1-méthacryloyloxy adamantyle (HAMA) (figure IV.15).

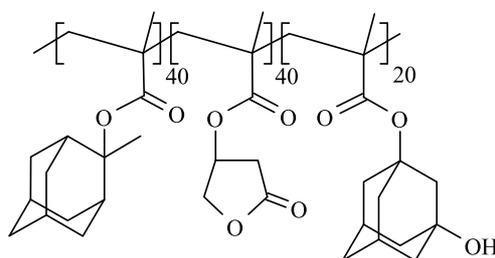


Figure IV.15 : Formule du "polymère A" : terpolymère MAMA / GBLMA / HAMA

Le "polymère B" est également un polymère méthacrylique : c'est un terpolymère de méthacrylate de 1-éthyl-1-cyclopentyle (ECPMA), de GBLMA et de HAMA (figure IV.16).

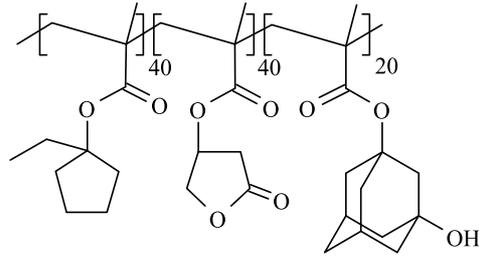


Figure IV.16 : Formule du “polymère B” de : terpolymère ECPMA / GBLMA / HAMA

Le “polymère C” est une polyoléfine cyclique : c'est un terpolymère de NBHFA, de bicyclo [2.2.1]hept-5-ène-2-*t*-butyl ester (NBtBE) et de bicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2- γ -butyrolactone ester (NBGBLE) comme présenté sur la figure IV.17.

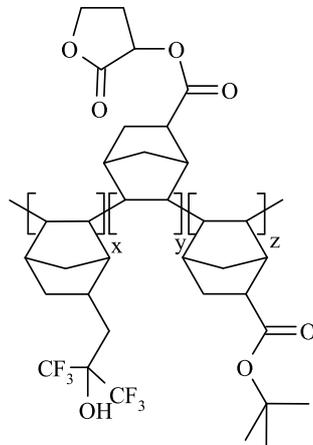


Figure IV.17 : Formule du “polymère C” de : terpolymère NBHFA / NBGBLE / NBtBE

Le “polymère D” est également basé sur une plateforme oléfine cyclique : c'est un terpolymère de NBHFA, de bicyclo [2.2.1]hept-5-ène-2-(1-méthyl cyclopentyl) ester (NBMCPPE) et de NBGBLE comme présenté sur la figure IV.18.

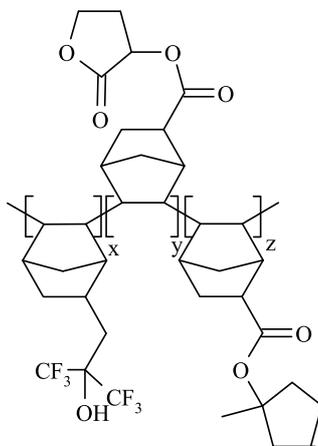


Figure IV.18 : Formule du “polymère D” : terpolymère NBHFA / NBGBLE / NBMCPPE

Les polymères A et B possèdent la même proportion en monomères pour pouvoir comparer les groupements protecteurs entre eux et ils ont la même masse moléculaire, celle-ci étant fixée pour optimiser la solubilité après exposition. Les polymères C et D ont la même masse moléculaire mais les proportions en monomères ne sont pas connues. Ces quatre polymères modèles ont été mis à disposition en formulation complète et en formulation partielle sans PAG, malgré que la nature du composé photo-actif ne soit pas connue.

Le tableau IV.2 récapitule certaines caractéristiques de ces quatre polymères.

Polymère	Type	Ea	Rapport C/O ^{a)}	Paramètre d'Ohnishi ^{a)}	Paramètre de cycle ^{a)}	Encombrement
A	Terpolymère méthacrylique	élevée	7,5	3,2	0,52	grand
B	Terpolymère méthacrylique	faible	5,5	3,4	0,33	moyen
C	Terpolymère oléfine cyclique	élevée	6	3,2	0,43	faible
D	Terpolymère oléfine cyclique	faible	7	3,0	0,65	moyen

^{a)} calculé pour le groupement protecteur résistant à la gravure seulement

Tableau IV.2 : Récapitulatif des caractéristiques des quatre polymères pour les formulations partielles

Le second fabricant a quant à lui fourni des formulations partielles basées sur sa résine RP₃. Cette résine étant commerciale, le fabricant n'a pas dévoilé sa composition chimique. Les informations qui sont disponibles pour ces formulations sont rassemblées dans le tableau IV.3. Comme de nombreuses résines commerciales 193 nm, la résine RP₃ contient deux PAG pour optimiser à la fois l'efficacité de la conversion en acide et la longueur de diffusion. En plus des formulations partielles dépourvues de PAG, le fabricant a également proposé des formulations sans quenchneur. L'intérêt de cette résine par rapport aux deux précédentes est de pouvoir permettre l'étude d'une résine réelle complète, employée à grande échelle dans un milieu industriel.

Echantillon	Polymère	PAG		Quenchneur	Ea ^{a)}
RP₃	1	1	2	oui	Faible
Test 1	1	-	-	oui	Faible
Test 2	1	1	-	oui	Faible
Test 3	1	-	2	oui	Faible
Test 4	1	1	2	non	Faible
Test 5	1	-	-	non	Faible
Test 6	2	-	-	non	Elevée
Test 7	2	-	-	oui	Elevée
Test 8	2	1	2	oui	Elevée

^{a)} calculé pour le groupement protecteur résistant à la gravure seulement

Tableau IV.3 : Récapitulatif des caractéristiques des formulations partielles basées sur la résine RP₃

IV.4.1. Etude de formulations avec et sans PAG

IV.4.1.1. Cas de la résine de référence 248 nm

L'étude des formulations partielle et totale de la résine RPreff permet finalement de déterminer le rôle du PAG de cette résine dans les dégradations observées dans le chapitre III. Le spectre FTIR de la résine RPreff complète (cf. figure III.4) ne permettait pas de conclure à une dégradation de la résine durant la gravure. La superposition des spectres FTIR des formulations totale et partielle de cette résine pour un temps de gravure de 60 s (figure IV.19) et l'agrandissement de la région des liaisons C–O–C vers 1150 cm^{-1} (figure IV.20) permettent de détecter la perte du groupement protecteur tertibutyle pour la formulation complète et de conclure sur l'influence du PAG sur la dégradation de la résine.

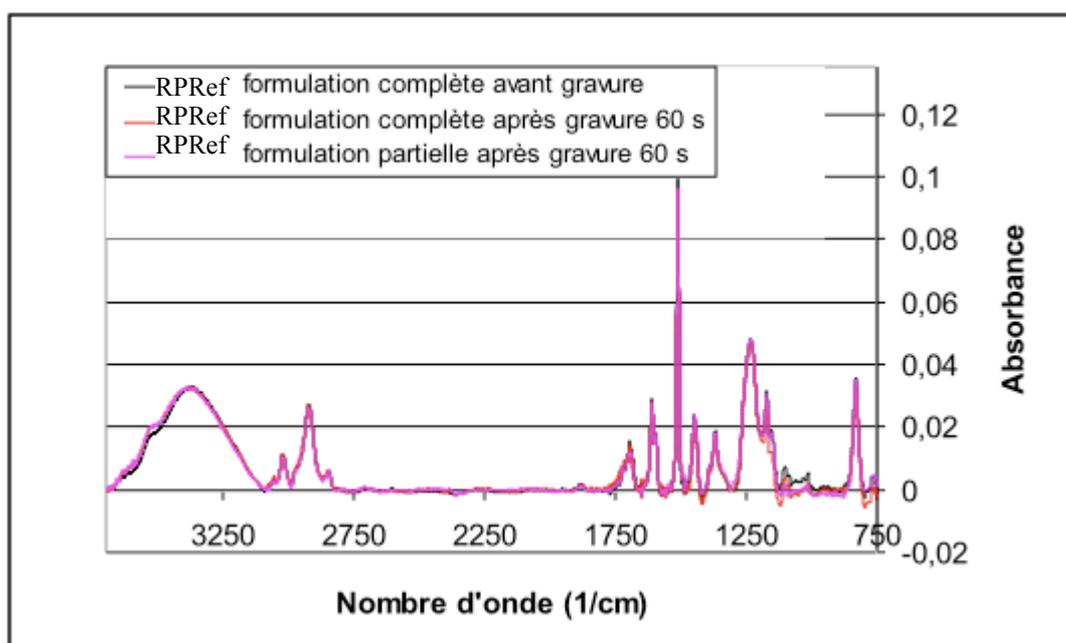


Figure IV.19 : Superposition des spectres FTIR de l'RPreff en formulations complète et partielle après gravure 60 s

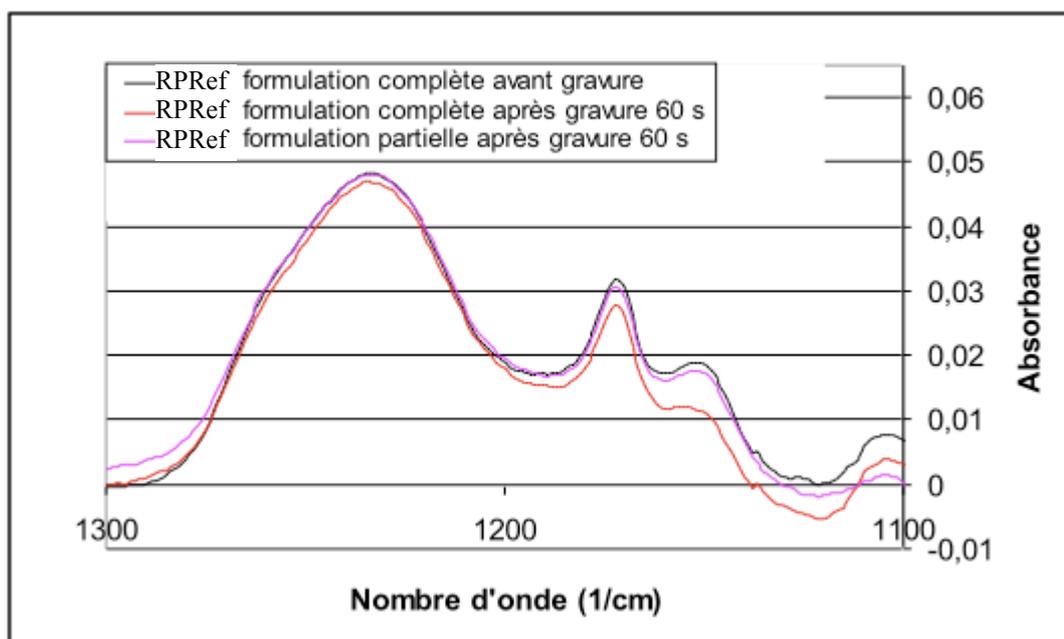


Figure IV.20 : Superposition des spectres FTIR de l'RPref en formulations complète et partielle après gravure 60 s, agrandissement de la région autour de 1200 cm^{-1}

Les thermogrammes TGA de ces formulations confirment cette différence dans la déprotection des deux formulations de la résine : la figure IV.21 présente le thermogramme de la résine RPref en formulation partielle. On remarque alors l'absence du pic de dégradation thermique à 183 °C, observé sur la figure III.11, pour la formulation sans PAG, confirmant que celui ci est attribuable au composé photo-actif.

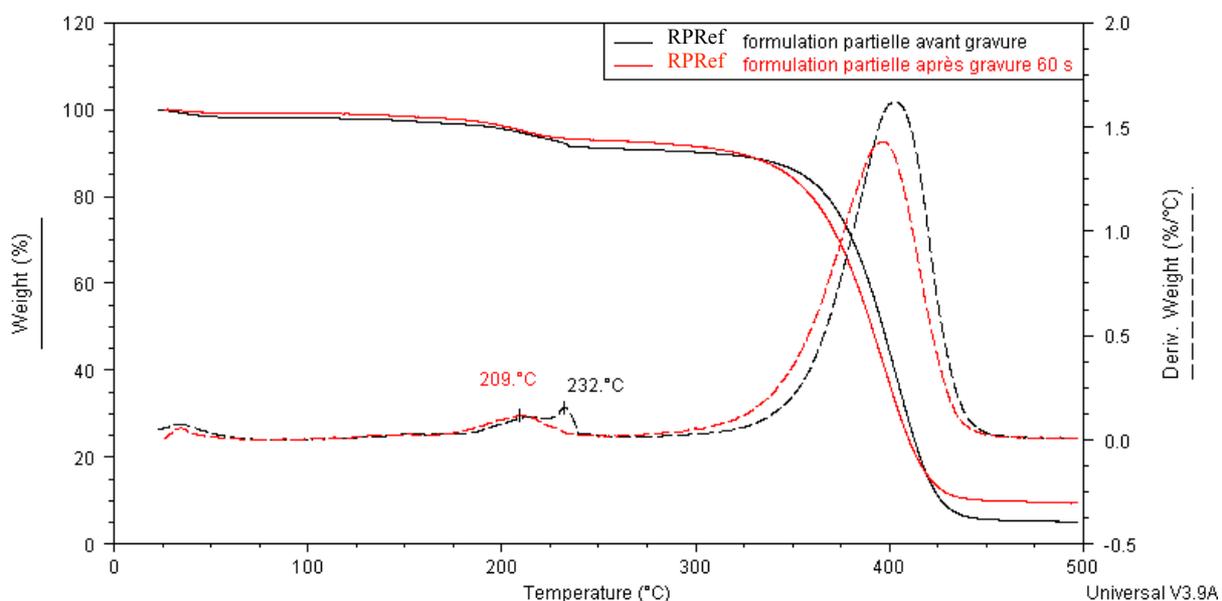


Figure IV.21 : Thermogrammes TGA de la formulation partielle de la résine RPref avant et après gravure 60 s

On observe également la présence du pic de déprotection attribué au groupement tertio-butyle à 232 °C. Cette température étant constante pour les deux formulations de la résine, cela confirme que le PAG dégradé thermiquement ne produit pas d'acide. En effet, la figure III.12 d'une résine exposée et

ayant subi un recuit de PEB indique que les groupements protecteurs séparés de la chaîne polymère sont dégazés à des températures plus faibles (162 °C) : si le PAG avait été transformé en acide à des températures supérieures à 183 °C, on aurait dû observer la scission des groupements protecteurs (PEB normalement à 120 °C) ainsi que leur dégazage. De plus, on observe pour la formulation partielle une dégradation étalée qui ressemble à un dédoublement de pic à 209 °C et 232 °C. La perte de masse correspondant à l'ensemble des deux pics est de 5,9 %, ce qui correspond bien à la perte de masse de 5,8 % des groupements protecteurs observée pour la formulation complète.

Après gravure, une partie des groupements protecteurs a été déprotégée, ce qui se traduit par la disparition du pic à 232 °C. Cependant, une grande partie du tertiobutyle (5 %, déterminé sur le thermogramme TGA) est toujours présente dans la résine. En comparant alors les thermogrammes TGA des formulations complète et partielle après 60 s de gravure (figure IV.22), on remarque que, pour la formulation totale, la perte de poids liée à ce groupement est très progressive à partir de 75 °C environ alors que, pour la formulation partielle, la perte de masse, plus nette, débute à 160 °C.

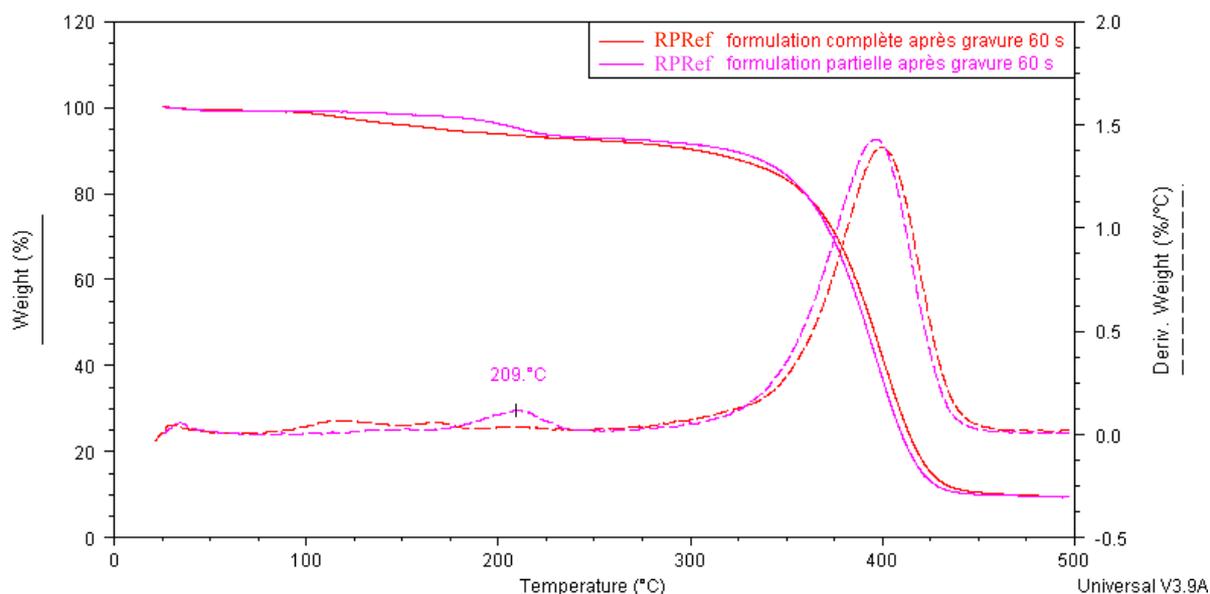


Figure IV.22 : Comparaison des thermogrammes TGA des formulations complète et partielle de la résine RPreF après gravure 60 s

Il semble donc bien que le PAG catalyse la réaction de déprotection de la résine. Il est très probable que le PAG 248 nm de RPreF les rayonnements émis par le plasma aux alentours de 250 nm, ce qui provoque sa transformation en acide. Dans un deuxième temps, si l'on compare la résistance à la gravure de la formulation totale à celle de la formulation partielle, on trouve une vitesse de gravure de 88 nm/min pour la formulation partielle alors qu'elle est de 96 nm/min pour la formulation totale. Pourtant, la déprotection de cette résine n'influence que peu la résistance à la gravure car les groupements protecteurs, pour ce type de résine, sont utilisés uniquement pour obtenir le changement de solubilité suite à l'exposition. La perte de tertiobutyle catalysée par l'acide, ainsi que l'augmentation de la température en surface de la résine, provoquent cependant un dégazage qui crée du volume libre, tout comme la dégradation du PAG : la résine peut donc se densifier. Les vitesses de gravure sont alors

différemment influencées par les phénomènes de densification ce qui provoque des vitesses de gravures apparentes inégales.

On remarquera ici que la vitesse de gravure de la résine RPreff n'est pas égale à celle trouvée dans le chapitre III lors de l'étude préliminaire du comportement à la gravure des résines à amplification chimique. Cette dérive est supérieure à celle que l'on peut observer dans un environnement de production, où les faibles variations sont liées aux équipements. Des premiers essais ont alors été réalisés pour évaluer la reproductibilité plaque à plaque de la vitesse de gravure. Ceux-ci ont montré une variation de la vitesse de gravure de 2 nm/min. Cette nouvelle série de mesures ayant donné une vitesse de gravure à nouveau différente des deux premières, une étude de suivi dans le temps de ce paramètre a été initiée (figure IV.23).

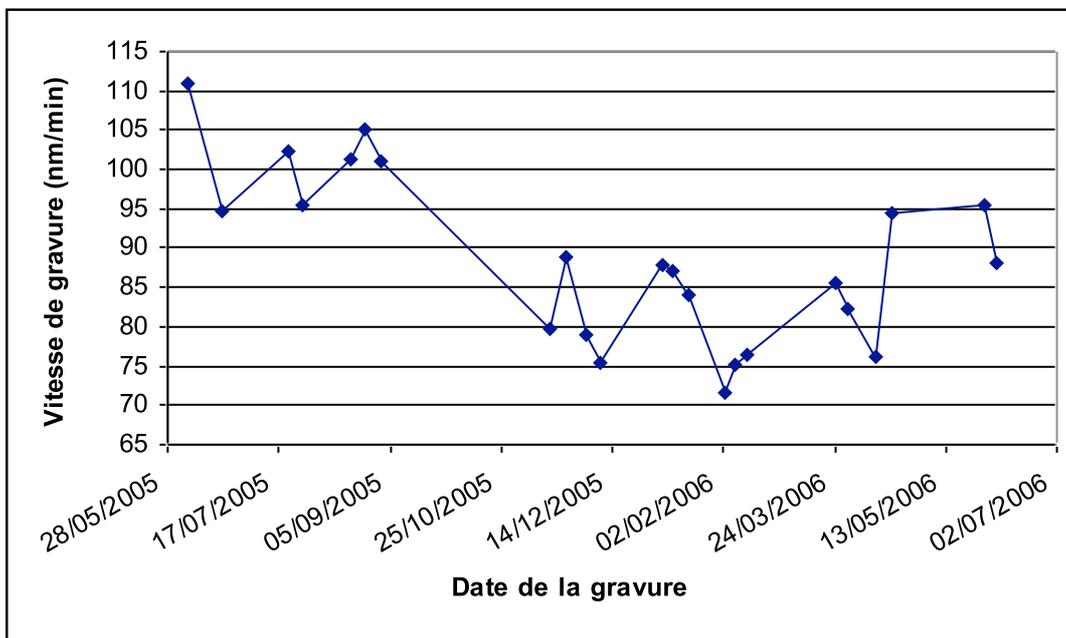


Figure IV.23 : Suivi de la vitesse de gravure de la résine RPreff pour une gravure oxyde standard

Même si la vitesse de gravure moyenne mesurée sur les 23 dates est de 88 nm/min, elle varie entre 72 nm/min et 111 nm/min sur la plage d'échantillonnage d'un an. Il est donc impossible de comparer des résultats obtenus à des dates différentes. Les essais de gravure réalisés jusqu'à présent ont été effectués simultanément pour éviter ce problème et les vitesses de gravure seront dorénavant normalisées par rapport à celle de l'RPreff qui sera ajoutée systématiquement lors de chaque gravure.

Finalement, notons que, même pour la formulation sans PAG, une partie des groupements tertio-butyle (environ 1 %, déterminé par analyse TGA) est séparée de la matrice polymère et dégazée durant la gravure. Le PAG n'est donc pas uniquement responsable des dégradations observées.

IV.4.1.2. Cas des résines modèles 193 nm

Si la perte de groupements protecteurs n'influence que peu la résistance à la gravure de la résine 248 nm, celle-ci peut poser plus de problèmes pour les résines 193 nm. En effet, ces groupements augmentent la quantité d'atomes de carbone et de cycles insaturés, ce qui, d'après les différents modèles reliant la vitesse de gravure à la composition chimique des résines, devrait améliorer la résistance aux plasmas. Il existe un grand nombre de groupements protecteurs [11, 12] conçus pour influencer ce facteur et qui, simultanément, ont des encombrements et des énergies d'activation différents. Dans cette partie, nous allons étudier l'impact de ces groupements sur la tenue à la gravure de la résine, et en particulier leur capacité à rester attachés à la chaîne polymère pour le cas des résines acryliques et des oléfines cycliques positives.

La dégradation de ces résines se subdivise en deux phases : dans la phase transitoire, qui correspond à des temps de gravure courts, il y a une modification très rapide de la structure chimique des résines alors que dans la phase stationnaire, lors de temps de gravure plus longs, les polymères subissent moins de transformations. Pour une comparaison plus simple des différents polymères entre eux et pour s'affranchir des phénomènes cinétiques, nous nous sommes placés dans la phase stationnaire, avec un temps de gravure de 60 s.

Les figures IV.24 à IV.27 présentent les spectres FTIR des quatre premières résines dans leur formulation partielle avant et après gravure, ainsi que la formulation complète après gravure. Le spectre de la formulation complète avant gravure n'apporte pas d'information supplémentaire par rapport à la formulation partielle et il a donc été omis. En particulier, on ne distingue pas de pic caractéristique attribuable à la présence du PAG, celui-ci représentant seulement 4 % de la matière sèche. En effet, aucun pic additionnel dû à l'élongation de la liaison C-F entre 1100 et 1350 cm^{-1} n'est observé.

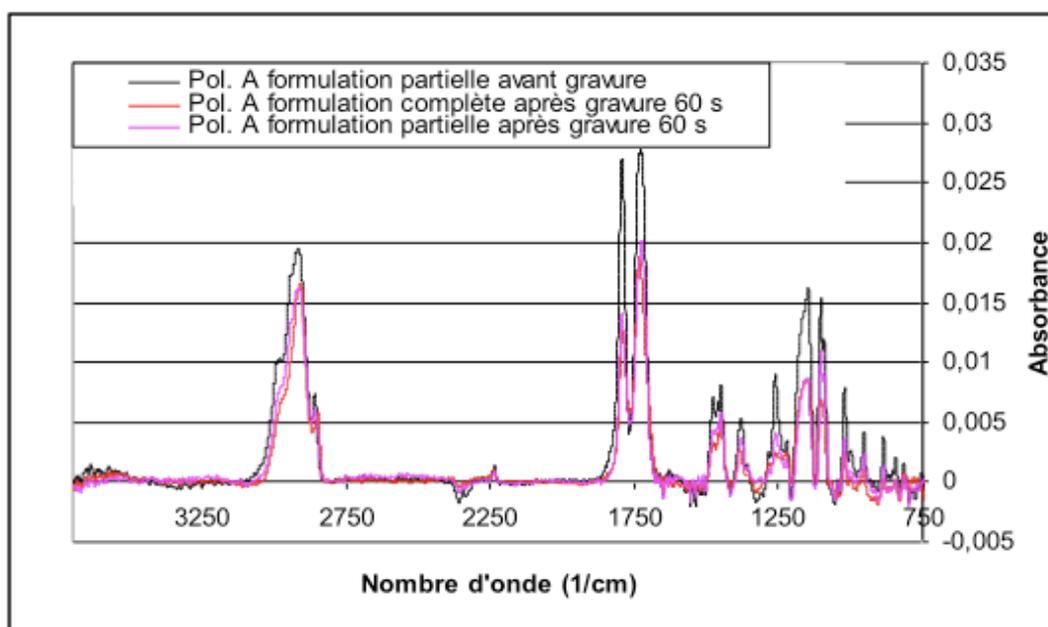


Figure IV.24 : Superposition des spectres FTIR du polymère A en formulations complète et partielle après gravure 60 s

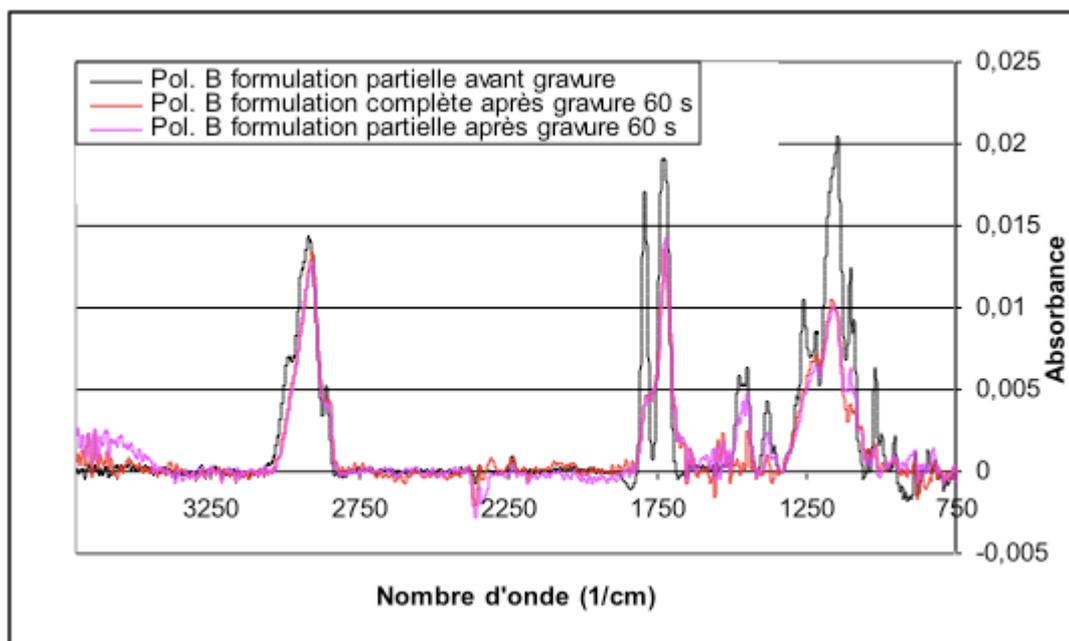


Figure IV.25 : Superposition des spectres FTIR du polymère B en formulations complète et partielle après gravure 60 s

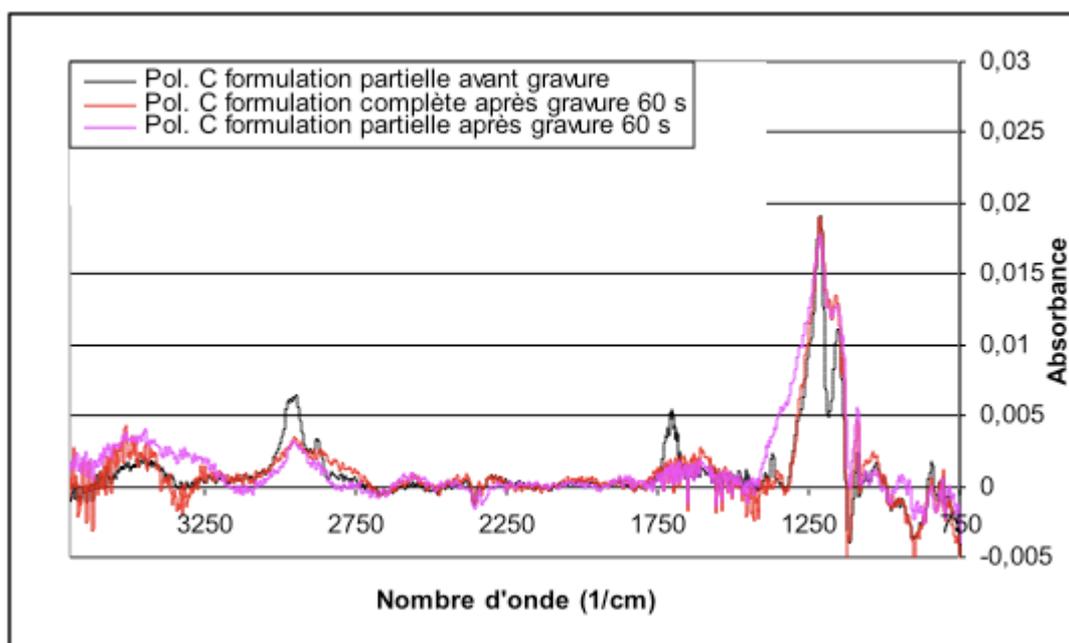


Figure IV.26 : Superposition des spectres FTIR du polymère C en formulations complète et partielle après gravure 60 s

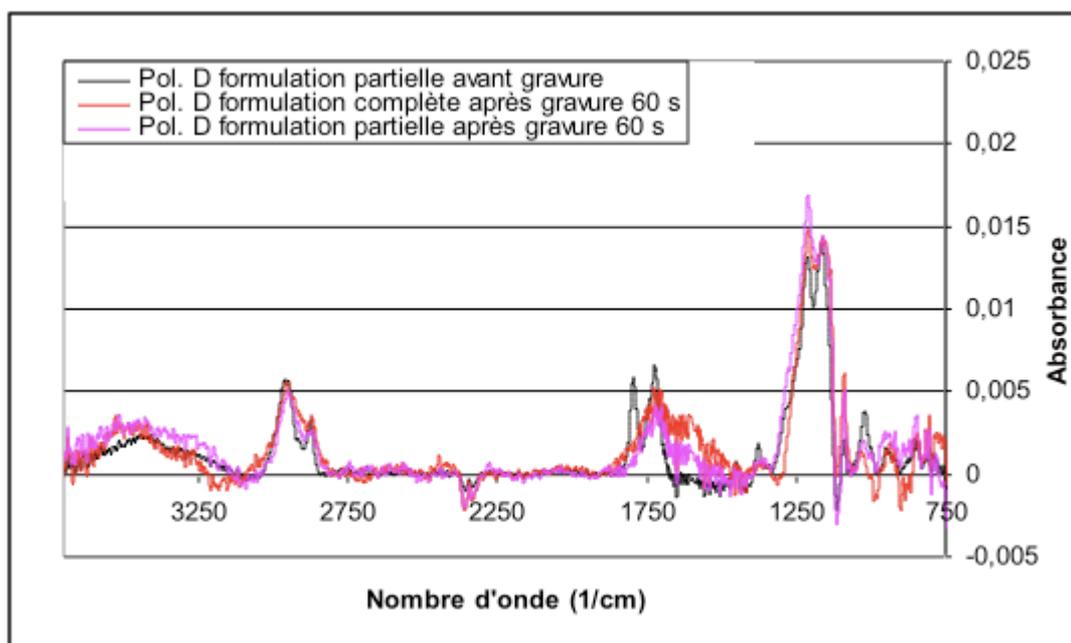


Figure IV.27 : Superposition des spectres FTIR du polymère D en formulations complète et partielle après gravure 60 s

Le tableau IV.4 récapitule les vitesses de gravure mesurées pour ces polymères, normalisées par rapport à la vitesse de gravure de la résine RPreff.

Résine	RPreff	Pol. A form. complète	Pol. A form. partielle	Pol. B form. partielle	Pol. B form. complète	Pol. C form. partielle	Pol. C form. complète	Pol. D form. partielle	Pol. D form. complète
Vitesse de gravure normalisée	1,00	1,07	1,07	1,17	1,16	1,01	1,03	1,08	1,14

Tableau IV.4 : Vitesses de gravures normalisées des polymères modèles en formulations complète et partielle pour un temps de gravure de 60 s

Globalement, les vitesses de gravure des polyoléfinés cycliques sont meilleures que celles des polymères acryliques, à l'exception du polymère D en formulation complète. Il est également à noter qu'aucune différence de vitesse de gravure entre les formulations avec et sans PAG pour les trois premiers polymères n'a été constatée. Seul pour le polymère D on observe une dégradation de la résistance à la gravure lorsqu'on ajoute le PAG à la formulation. Celui-ci ne peut pas être entièrement responsable des dégradations car il est identique à celui utilisé dans la formulation complète du polymère C pour laquelle ce comportement n'est pas mis en évidence. Le polymère D possède cependant un groupement résistant à la gravure de plus faible énergie d'activation que le polymère C et identique à celui du polymère B. Il pourrait donc être plus affecté par l'éventuelle génération d'acide, provoquant sa déprotection. Le PAG utilisé pour les polymères acryliques, le TPS-PFBS, est différent de celui utilisé pour les résines oléfinés cycliques, ce qui peut expliquer le comportement inégal des polymères B et D sur ce point.

On note ensuite que la gravure plasma induit des modifications chimiques pour les quatre polymères, principalement pour les polymères A et B mais également pour les polymères C et D, en formulation avec ou sans PAG. Tous les pics caractéristiques des résines acryliques diminuent en intensité, en particulier celui correspondant à la γ -butyrolactone à 1796 cm^{-1} , aux liaisons C=O des esters à 1736 cm^{-1} et aux liaisons C–O–C à 1150 cm^{-1} . Notons en plus la diminution du pic à 2925 cm^{-1} des liaisons C–H et des pics vers 1480 cm^{-1} et à 1385 cm^{-1} des liaisons CH₂ et CH₃ [13], signifiant une diminution de la proportion d'atomes de carbone : ceci indique en particulier le dégazage des groupements protecteurs. La diminution plus marquée du pic à 2925 cm^{-1} pour le polymère A comparé au polymère B est cohérente avec la structure chimique des groupements dégazés dans les deux cas : le groupement protecteur du polymère A est plus riche en liaisons C–H.

IV.4.1.2.a. Polyacrylates modèles

Dans le cas des deux terpolymères acryliques A et B, deux points supplémentaires sont encore à développer.

Premièrement, le groupement lactone, pourtant identique dans les deux polymères, est dégradé de manière plus significative dans le polymère B que dans le polymère A. De plus, le pic correspondant à la liaison C–O–C de la lactone à 1020 cm^{-1} est également davantage diminué, indiquant non seulement la dégradation du cycle de la lactone mais également son scindement de la matrice polymère. Kawahira *et al.* attribuent l'augmentation du signal entre les deux pics à 1796 cm^{-1} et 1736 cm^{-1} à la présence de lactone libre dans la matrice [14], mais cette hypothèse est mise en défaut par le spectre FTIR du polymère A (cf. figure IV.24) où l'augmentation du signal entre ces deux pics est très faible.

Deuxièmement, pour le polymère B, il semble exister une différence pour les pics vers 1485 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} entre la formulation complète et partielle, sans pour autant présenter une différence pour les pics caractéristiques des fonctions esters. La présence de PAG ne provoque donc apparemment pas de déprotection supplémentaire. Celle-ci influence cependant la T_g du polymère comme déterminée sur les thermogrammes DSC des deux formulations (figure IV.28) : le PAG plastifie la matrice et provoque une baisse de T_g d'environ $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il est possible que cette baisse soit suffisante pour expliquer un dégazage plus important de la lactone dans la formulation complète.

La figure IV.29 donne les thermogrammes DSC de ce polymère après 60 s de gravure. On peut uniquement détecter la T_g de la formulation partielle à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ qui a donc diminué de $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ durant la gravure. On peut alors supposer que celle de la formulation complète a également dû être réduite lors de la gravure. De manière générale, il est difficile d'établir la T_g des polymères utilisés dans les formulations de résines car les nombreux événements thermiques, liés aux dégradations successives du polymère, ont tendance à masquer le saut du flux de chaleur. Ce phénomène est accentué après l'étape de gravure car celle-ci provoque des dégradations dans la résine à des températures plus faibles.

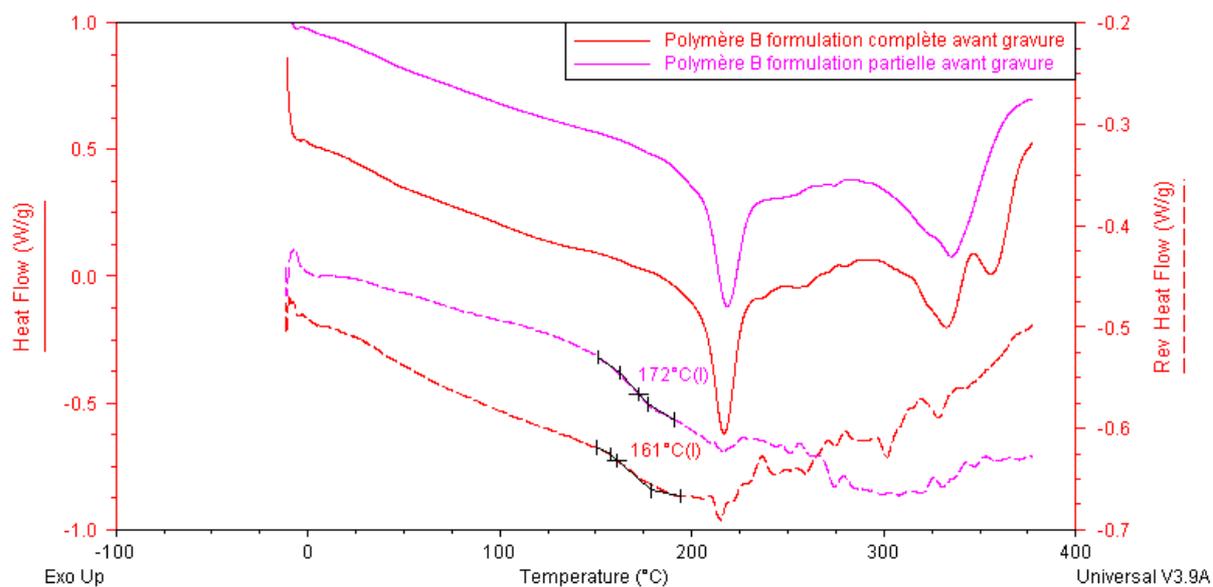


Figure IV.28 : Thermogrammes DSC des deux formulations du polymère B avant gravure

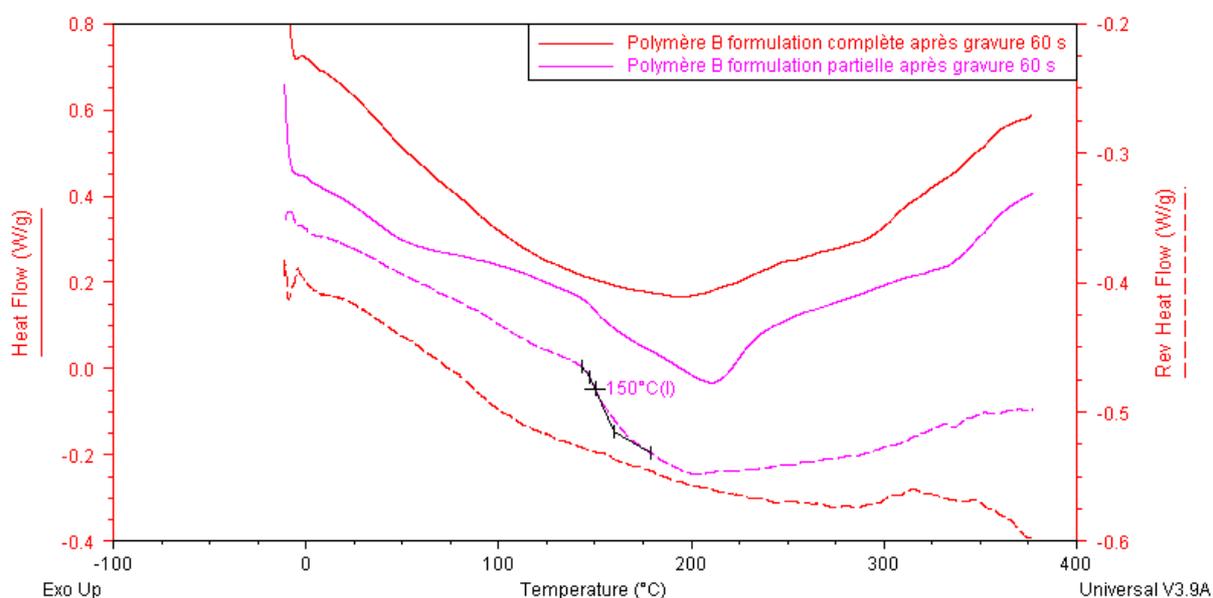


Figure IV.29 : Thermogrammes DSC des deux formulations du polymère B après gravure 60 s

La formulation complète du polymère A utilise le même PAG que celle du polymère B, et on observe sur les thermogrammes DSC de ces formulations la baisse de T_g dont il est responsable (figure IV.31). Cependant, on détecte une différence moins nette entre les deux formulations pour les pics vers 1485 et 1100 cm^{-1} . Il semble donc que le groupement résistant à la gravure puisse protéger les autres groupements, et en particulier la fonction lactone. Ceci pourrait également expliquer pourquoi, dans le cas de la résine de référence 248 nm qui possède des groupements phényles très résistants à la gravure, on observe seulement une très faible déprotection des groupements tertiobutyles.

Pour compléter ces analyses, les thermogrammes TGA de ces deux résines acryliques A et B ont été réalisés avant et après gravure pour les deux formulations (figures IV.31 et IV.32). Ils montrent dans un premier temps une différence de masse résiduelle en fin d'analyse d'approximativement 4 %, correspondant à la charge en PAG de la formulation complète.

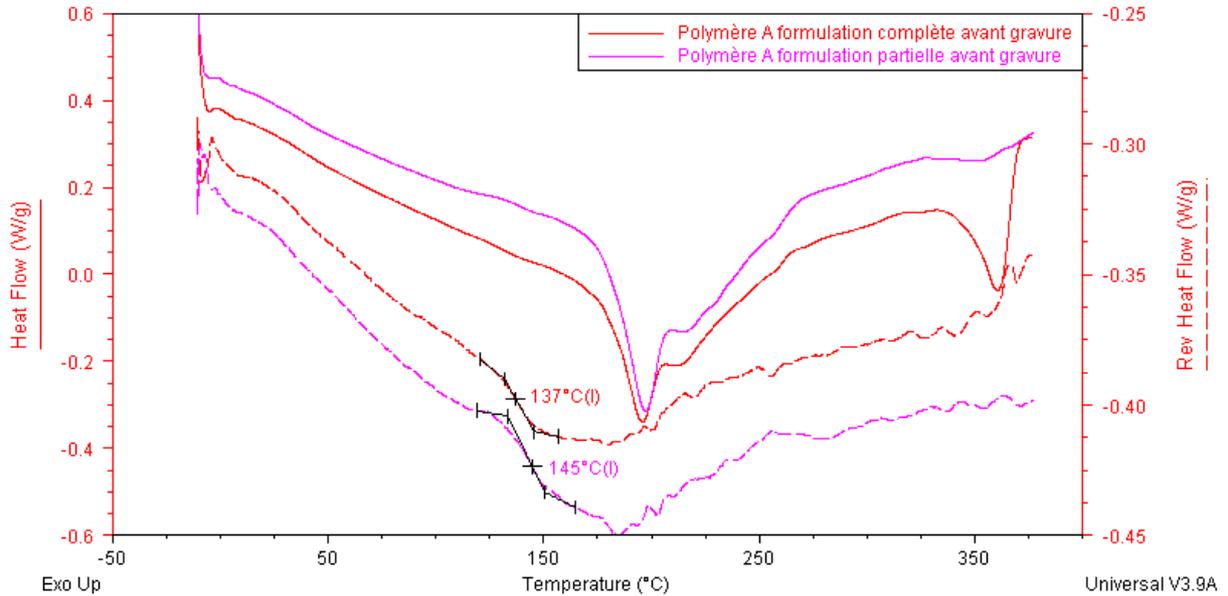


Figure IV.30 : Thermogrammes DSC des deux formulations du polymère A avant gravure

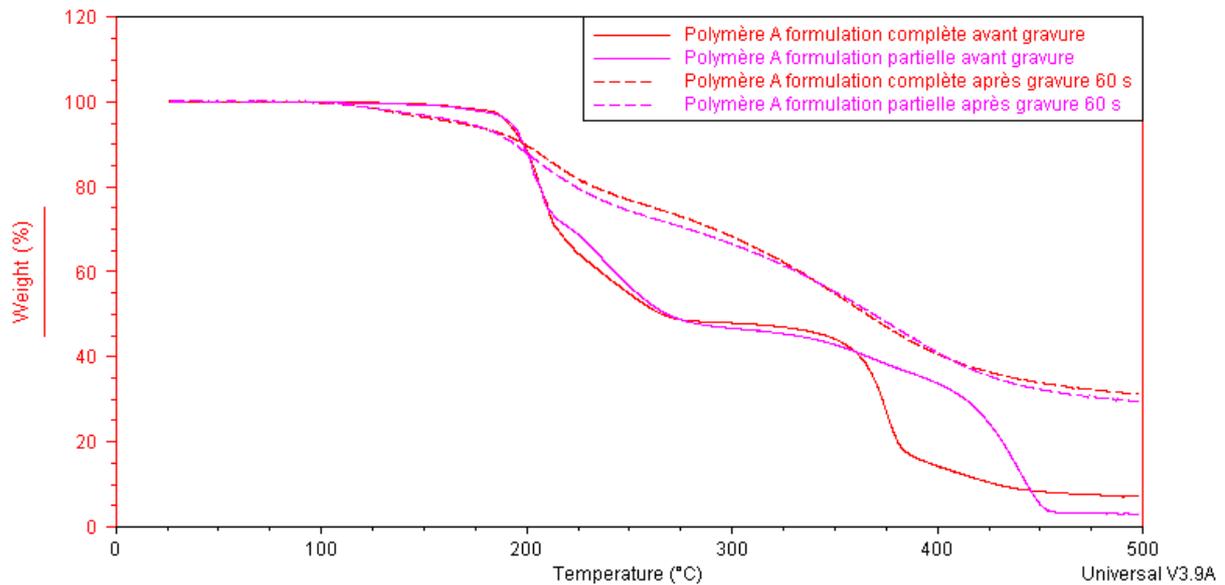


Figure IV.31 : Thermogrammes TGA des deux formulations du polymère A avant et après gravure 60 s

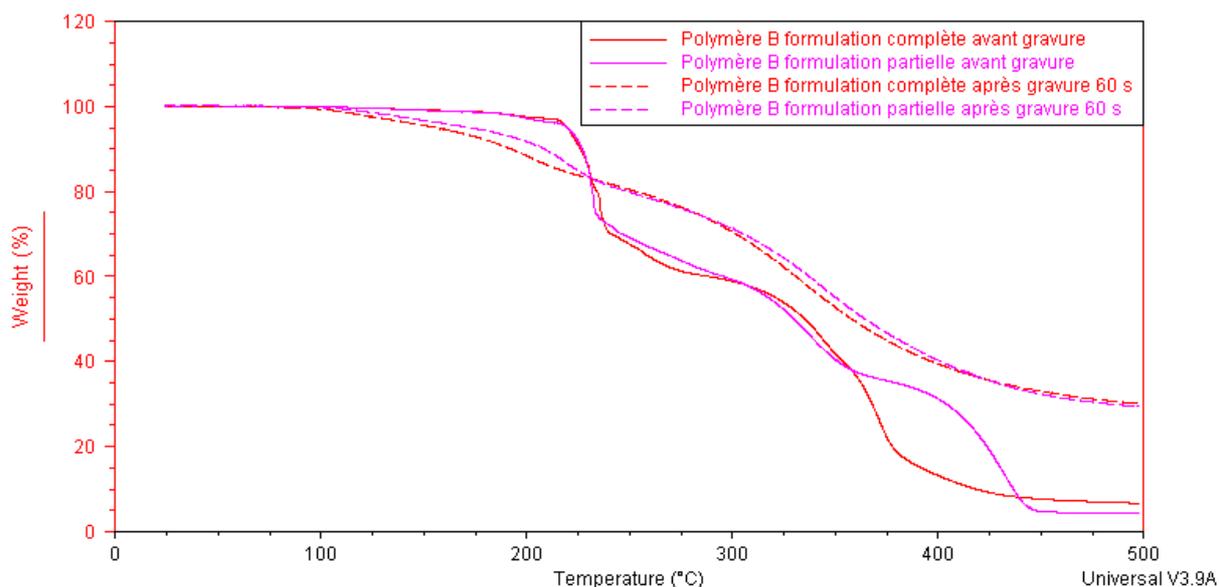


Figure IV.32 : Thermogrammes TGA des deux formulations du polymère B avant et après gravure 60 s

Il apparaît ensuite que la présence du PAG provoque une réaction de dégradation aux alentours de 400 °C : en effet la formulation complète se dégrade alors plus rapidement que la formulation partielle. Après gravure, et pour les deux polymères, il n'y a plus de différence entre les deux formulations sur ce point. Il est donc probable que le plasma entraîne des dégradations qui se feraient normalement qu'à très haute température, comme par exemple la scission de la chaîne polymère principale.

Il est intéressant de noter deux phénomènes supplémentaires. Premièrement, on observe avant gravure que les formulations complètes des deux polymères se déprotègent plus rapidement que les formulations partielles et cela entre 210 °C et 270 °C pour le polymère A, et entre 230 °C et 300 °C pour le polymère B. Le PAG utilisé pour les formulations complètes, le TFS-PFBS, n'étant pas converti en acide à des températures inférieures à 325 °C, la catalyse acide ne peut pas être responsable de cet abaissement. De plus, les températures de dégradation étant au dessus des Tg respectives, la plastification de la matrice polymère par le PAG ne peut pas non plus expliquer ce phénomène. Par contre, la perte de masse résiduelle après gravure étant équivalente pour les deux formulations, il apparaît que le PAG est dégradé durant la gravure, sans pour autant générer de l'acide. Si le PAG est éliminé de la matrice polymère, le volume libre résultant favorise le dégazage des groupements greffés sur la chaîne principale. Deuxièmement, on constate après gravure une différence entre les vitesses de déprotection des deux formulations mais tandis que pour le polymère A la formulation partielle est dégradée plus rapidement, c'est la formulation complète du polymère B qui subit une perte de masse accélérée. L'hypothèse émise pour expliquer ce point est une différence dans la densification des polyacrylates et des polyoléfines cycliques.

La présence de PAG dans la formulation n'influence donc finalement pas fondamentalement les modifications observées par FTIR ou par analyse thermique, et elle n'a pas non plus de répercussion sur la résistance à la gravure.

Si l'on considère en plus la rugosité de surface induite lors de la gravure, mesurée par AFM (tableau IV.5), seules de très faibles différences entre les formulations complètes et partielles ont pu être notées : ces différences ne peuvent pas être considérées comme significatives.

Résine	RPreRef	Pol. A form. complète	Pol. A form. Partielle	Pol. B form. partielle	Pol. B form. complète	Pol. C form. partielle	Pol. C form. complète	Pol. D form. partielle	Pol. D form. complète
Rugosité de surface (nm RMS)	3,1	8,0	8,2	6,1	5,9	2,6	2,9	3,8	4,0

Tableau IV.5 : Rugosité de surface des polymères modèles en formulation complète et partielle après gravure de 60 s.

IV.4.1.2.b. Polyoléfines cycliques modèles

Compte tenu des bons résultats de résistance à la gravure de la résine RN₁, polyoléfine cyclique négative, il nous a semblé intéressant d'ajouter des résines modèles positives basées sur cette chimie à notre étude. Les polymères C et D intègrent tous deux l'hexafluoroalcool NBHFA, utilisé dans la résine RN₁ pour augmenter la solubilité dans le développeur. De plus, la lactone présente dans ces polymères est identique à celle des résines méthacryliques A et B. Seuls les groupements protecteurs diffèrent car la résistance à la gravure provient de la chaîne principale qui n'a, a priori, pas besoin d'être améliorée.

L'étude menée montre alors un comportement très différent entre les résines C et D : pour le polymère C, l'atténuation du pic à 2975 cm⁻¹ (cf. figure IV.26), met en évidence une diminution de la quantité de liaisons C–H, sans doute due à la perte du groupement tertibutyle. De manière opposée, pour le polymère D ce pic reste stable après gravure (cf. figure IV.27). Simultanément, on note avant gravure un unique pic à 1710 cm⁻¹ correspondant aux liaisons C=O dans le polymère C, et deux pics à 1797 et 1727 cm⁻¹ pour le polymère D. Il n'est donc pas possible de différencier les liaisons C=O dues à la lactone de celles dues aux esters dans le cas du polymère C.

En considérant les spectres après gravure des deux polymères, on constate que le plasma provoque, comme dans le cas des résines acryliques, la destruction des fonctions esters de la lactone et des groupements protecteurs. De manière étonnante, on ne retrouve pas cette destruction de liaisons sur les pics de la région située entre 1100 à 1300 cm⁻¹. En effet, les pics à 1140 et 1215 cm⁻¹ dans le cas du polymère C et à 1165 et 1210 cm⁻¹ pour le polymère D n'ont pas tendance à diminuer après gravure. La comparaison des spectres FTIR de ces polymères à ceux de la résine RN₁ (figure III.32), montre que l'on retrouve bien ces deux derniers pics. Dans le cas de la résine négative, on observe toutefois une diminution du pic à 1210 cm⁻¹, liée à la destruction des liaisons C–O–C préalablement créées par réticulation. Le rapport de l'amplitude de ce signal vis-à-vis du signal dû aux liaisons C–H est en effet d'environ 5 dans le cas de la résine RN₁, alors qu'il n'est que de 3 dans le cas des oléfines cycliques positives, indiquant la contribution importante des liaisons C–O–C dans ce signal. De plus, il s'ajoute à ce signal celui dû à l'élongation des liaisons C–F, lequel peut éventuellement masquer le signal plus faible des fonctions esters dans le cas des résines positives.

La différence entre les polymères C et D concernant la diminution du pic à 2975 cm^{-1} peut s'expliquer par l'inégalité de l'encombrement stérique des groupements à dégazer, faible dans le cas du polymère C et moyen dans le cas du polymère D.

La gravure de ces polymères induit cependant des modifications chimiques, mises en évidence par DSC et TGA, qui ne dépendent pas de la présence du PAG dans la matrice.

Les thermogrammes DSC ne permettent pas de détecter la T_g des deux polymères avant ou après gravure. Sur les thermogrammes TGA du polymère C en formulations complète et partielle, avant et après gravure (figure IV.33), on constate que la présence du PAG ne modifie pas la température de déprotection avant gravure, mais provoque une dégradation totale plus rapide de la résine à des températures moins élevées, phénomène que l'on retrouve également après gravure.

La présence du PAG n'influence néanmoins pas la déprotection de la résine en dessous de 250 °C, confirmant ainsi que celui-ci n'est pas à l'origine des dégradations observées par FTIR.

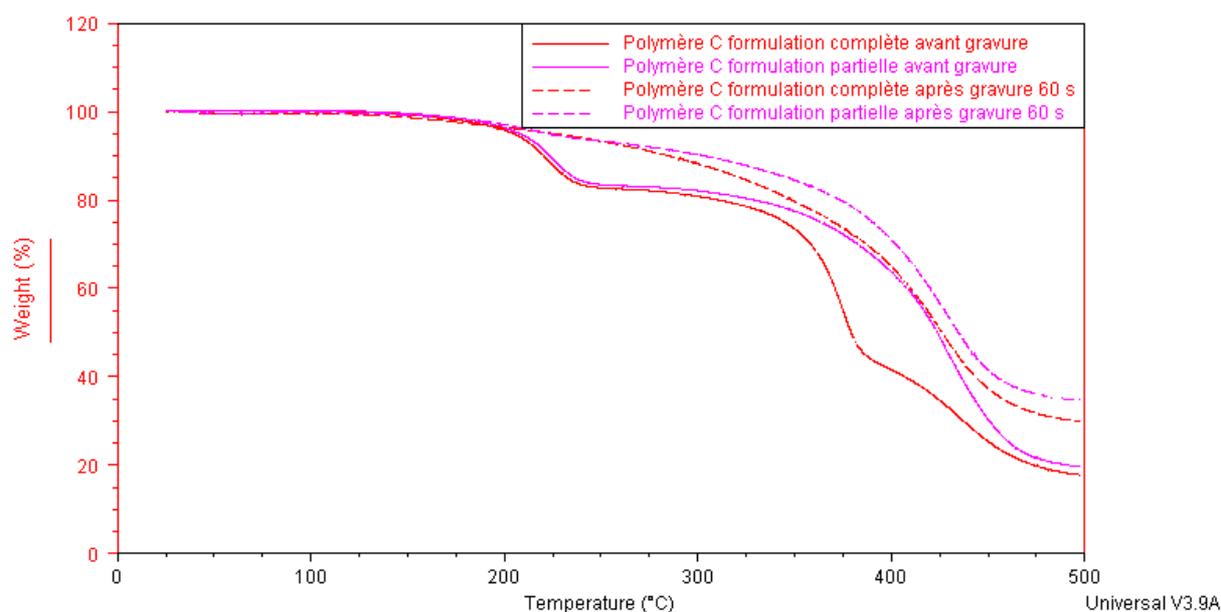


Figure IV.33 : Thermogrammes TGA des deux formulations du polymère C avant et après gravure 60 s

Les thermogrammes du polymère D, présentés sur la figure IV.34 permettent de tirer les mêmes conclusions : le PAG n'influence pas la dégradation du polymère durant une étape de gravure.

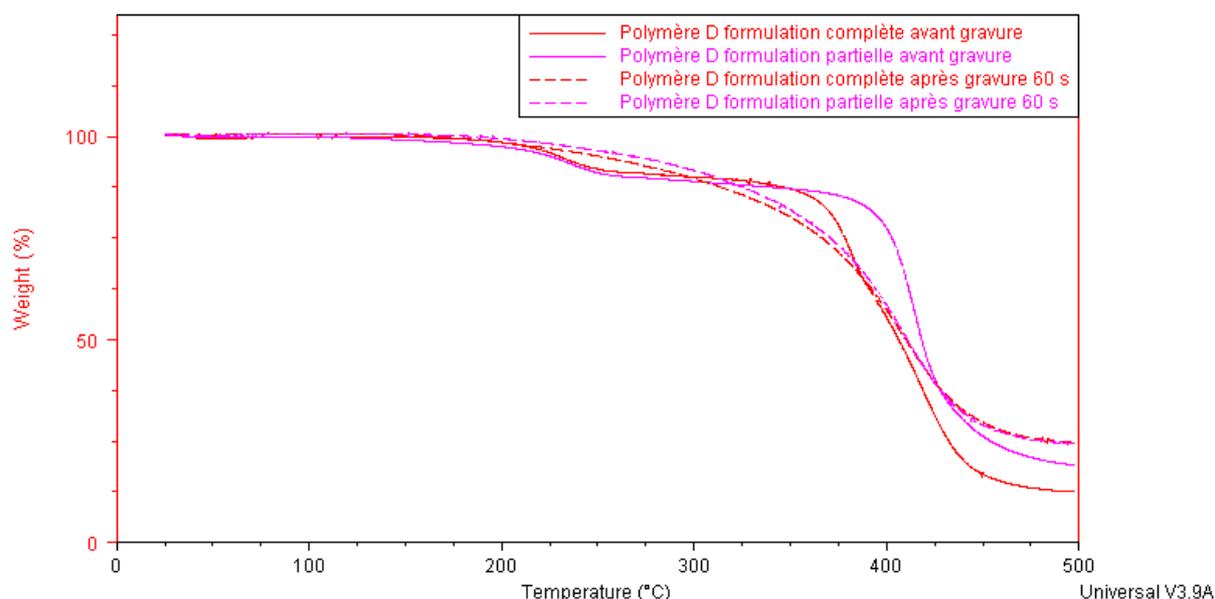


Figure IV.34 : Thermogrammes TGA des deux formulations du polymère D avant et après gravure 60 s

Ces résultats viennent confirmer que, du point de vue de la résistance à la gravure et de la rugosité de surface après gravure (cf. tableaux IV.4 et IV.5), les oléfines cycliques sont supérieures aux résines acryliques [15]. Leur synthèse demeurant plus difficile, les fabricants se focalisent sur l'amélioration des résines acryliques dont le contrôle lors de la fabrication est plus simple.

IV.4.2. Etude de l'influence des groupements protecteurs sur les propriétés des résines

Dans la partie précédente, nous avons vu que le PAG formulé dans les résines n'influçait que très peu les dégradations observées lors d'une étape de gravure. Cependant, les polymères étudiés utilisent des groupements protecteurs avec des caractéristiques différentes, comme la taille, l'énergie d'activation, leur apport en carbone et en cycles non saturés (cf. tableau IV.2). Dans ce paragraphe, nous allons mettre en relation les propriétés de la résine aux caractéristiques des groupements protecteurs résistants à la gravure.

IV.4.2.1. Etude de la relation structure / vitesse de gravure

Pour établir un lien entre la nature des groupements protecteurs et la résistance à la gravure, nous avons tout d'abord essayé de vérifier si les différentes relations empiriques, présentées dans le chapitre II, étaient vérifiées. La figure IV.35 présente la vitesse de gravure normalisée vis-à-vis de l'RPRef des polyacrylates et des polyoléfines cycliques en fonction : a) du paramètre d'Ohnishi, b) du rapport carbone / oxygène et c) du paramètre de cycle.

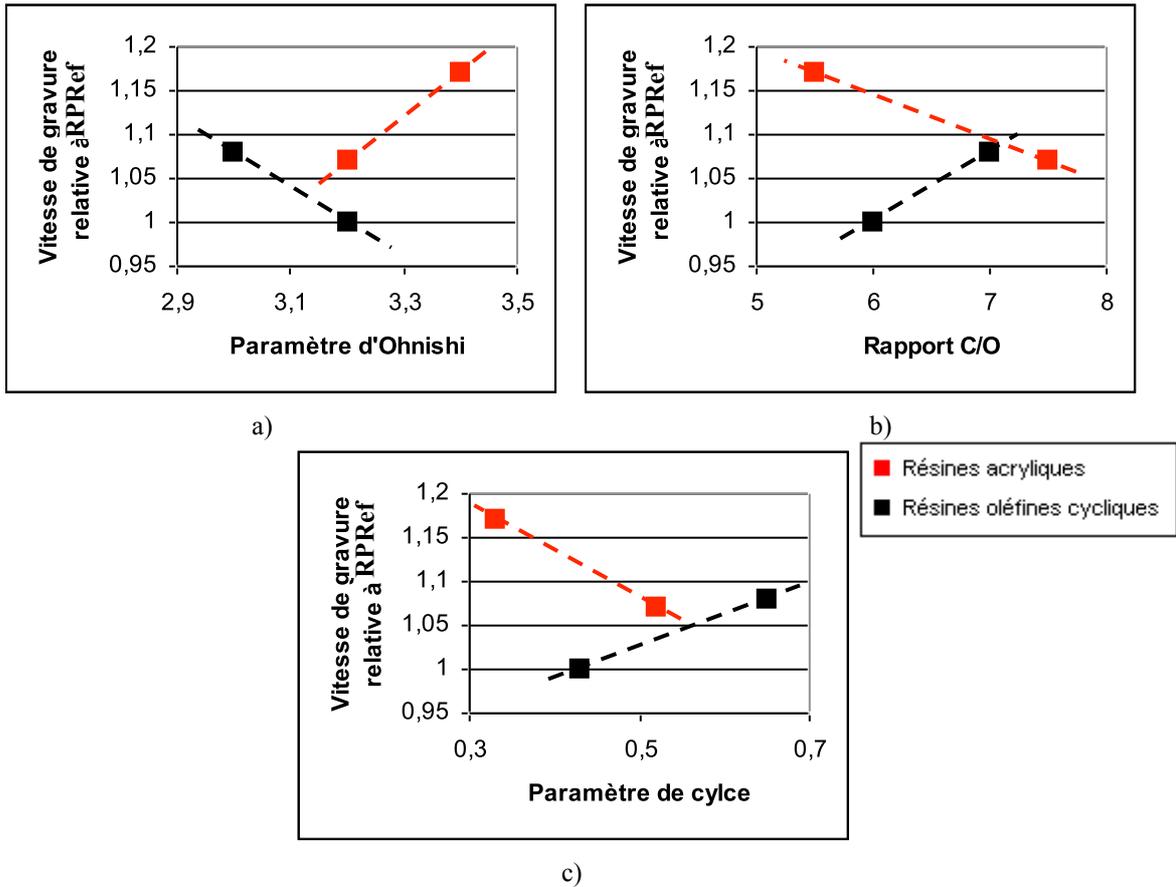


Figure IV.35 : Vitesses de gravure en fonction de a) paramètre d'Ohnishi, b) rapport C/O et c) paramètre de cycle

Le but ici est de vérifier si dans le cadre de notre étude ces paramètres sont valides. En effet, le nombre de polymères modèles disponibles est insuffisant pour pouvoir tirer des conclusions générales sur l'ensemble des deux types de polymères. Des études de la relation structure / résistance à la gravure plus étendues existent [16], mais elles ne font généralement pas mention de la structure complète des polymères utilisés, car c'est sur ces informations précieuses que les fabricants basent leur développement de résines.

IV.4.2.1.a. Paramètre d'Ohnishi

L'équation II.1, définissant le paramètre d'Ohnishi, implique que plus celui-ci est grand, plus la résistance à la gravure se dégrade. Si on considère le cas des polymères acryliques, nous constatons que les polymères A et B vérifient la loi d'Ohnishi (figure IV.35.a). Par contre, les polymères C et D, oléfines cycliques, ne la respectent pas : le polymère D avec un paramètre d'Ohnishi de 3,0 se grave plus vite que le polymère C avec un paramètre de 3,2.

Nous remarquons de plus, qu'à valeur de paramètre constant pour les polymères A et C, les vitesses de gravure (cf. tableau IV.4) sont différentes entre les deux familles de polymères comme on pouvait s'y attendre [11]. Le paramètre d'Ohnishi n'est donc pas adapté pour comparer les différents types des résines.

IV.2.3.1.b. Rapport carbone / oxygène

Le rapport C/O, qui prend déjà en compte la quantité d'atomes d'oxygène dans le polymère, est similaire au paramètre d'Ohnishi. La différence entre ces deux paramètres est liée à la quantité d'atomes d'hydrogène ou de fluor dans la résine. Il est particulièrement utile pour comparer des polymères avec des cycles saturés aux plateformes de résines 193 nm mais son utilisation est plus limitée pour comparer ces nouvelles résines entre elles.

L'apport d'oxygène dans la chimie du polymère est néfaste pour la résistance à la gravure. Une valeur élevée du rapport C/O signifie donc une meilleure résistance à la gravure du polymère. Ce critère est bien vérifié par les deux polymères acryliques mais non par les oléfines cycliques (figure IV.35.b).

IV.2.3.1.c. Paramètre de cycle

Le paramètre de cycle, développé suite à l'introduction de groupements protecteurs alicycliques [16], est bien adapté pour décrire la résistance à la gravure des résines acryliques. Les oléfines cycliques par contre possèdent des cycles non saturés dans la chaîne polymère principale qui apportent une contribution plus importante que les seuls groupements protecteurs (figure IV.35.c) [17].

IV.2.3.1.d. Encombrement et énergie d'activation du groupement protecteur

Il est intéressant de noter que la résistance à la gravure des polymères testés est meilleure quand l'énergie d'activation est grande, pour les deux types de chimie testés. L'encombrement de ces groupements, qui est relié à leur possibilité d'être dégazés pendant la gravure, donne des résultats divergents : dans le cas des résines acryliques, on a bien une meilleure résistance à la gravure du groupement de grande taille, mais il apporte simultanément un grand nombre d'atomes de carbone dans les cycles. On ne peut donc pas conclure si la taille est un facteur prépondérant dans l'amélioration de la résistance à la gravure. En ce qui concerne les polyoléfinés cycliques, le polymère C, ayant le groupement protecteur avec le plus faible encombrement, possède aussi la meilleure résistance à la gravure. Ce groupement tertibutyle est pourtant connu pour dégazer facilement sous forme d'isobutène [18] et n'est pas piégé dans la matrice comme cela est confirmé sur la figure IV.26.

IV.4.2.2. Etude de la relation structure / rugosité de surface après gravure

La rugosité de surface induite par la gravure, discutée par Y. Bae [15], a souvent été reliée à la Tg des polymères et à leur capacité à se restructurer pour minimiser les défauts de surfaces. Dans notre étude, ce paramètre n'a pas pu être évalué car les Tg n'ont souvent pas pu être déterminées après gravure. Cependant, nous pouvons noter qu'il existe une bonne corrélation entre la taille du groupement protecteur et la rugosité de surface induite par la gravure dans le cas des deux types de

résines étudiées. En considérant que les groupements protecteurs sont partiellement dégazés, on peut donc en conclure que plus le volume libre créé lors de la gravure est grand, plus la rugosité de surface est importante. La T_g n'est donc pas suffisamment basse dans notre cas pour permettre un fluage du polymère et ainsi de permettre le lissage de la surface.

L'ensemble des paramètres étudié permet donc de conclure :

- qu'il n'y a pas de paramètre permettant de prédire la résistance à la gravure des résines pour les différentes chimies de polymères ;
- que pour améliorer la résistance à la gravure il faut incorporer des groupements protecteurs riches en cycles saturés ;
- que pour réduire la rugosité induite lors de la gravure les groupements protecteurs doivent être de petite taille.

Finalement, la rugosité induite par l'action du plasma et la résistance à la gravure sont deux paramètres antagonistes pour les résines acryliques.

IV.4.3. Etude de formulations partielles d'une résine commerciale

L'étude menée jusqu'à présent sur des formulations de résines sans PAG a été réalisée sur des polymères modèles. Il est toutefois intéressant de revenir au cas réel de résines commerciales dans la mesure où celles-ci peuvent comporter des additifs supplémentaires, et en particulier le quencheur d'acide. De plus, compte tenu des bons résultats de gravure obtenus avec la résine RP₃, et ce, malgré la forte perte en carbone liée au départ du groupement protecteur résistant à la gravure, il nous semblait pertinent d'approfondir son étude.

Le tableau IV.3 récapitule les échantillons qui ont été fournis afin d'étudier l'ensemble des composants de la résine et leur interaction avec la matrice polymère durant l'étape de gravure.

Les figures IV.36 à IV.40 présentent l'ensemble des formulations du polymère 1 et les figures IV.41 à IV.44 celles du polymère 2, avec les spectres complets ainsi que les agrandissements des régions de 2800 à 3100 cm^{-1} , de 1650 à 1880 cm^{-1} et de 1115 à 1350 cm^{-1} .

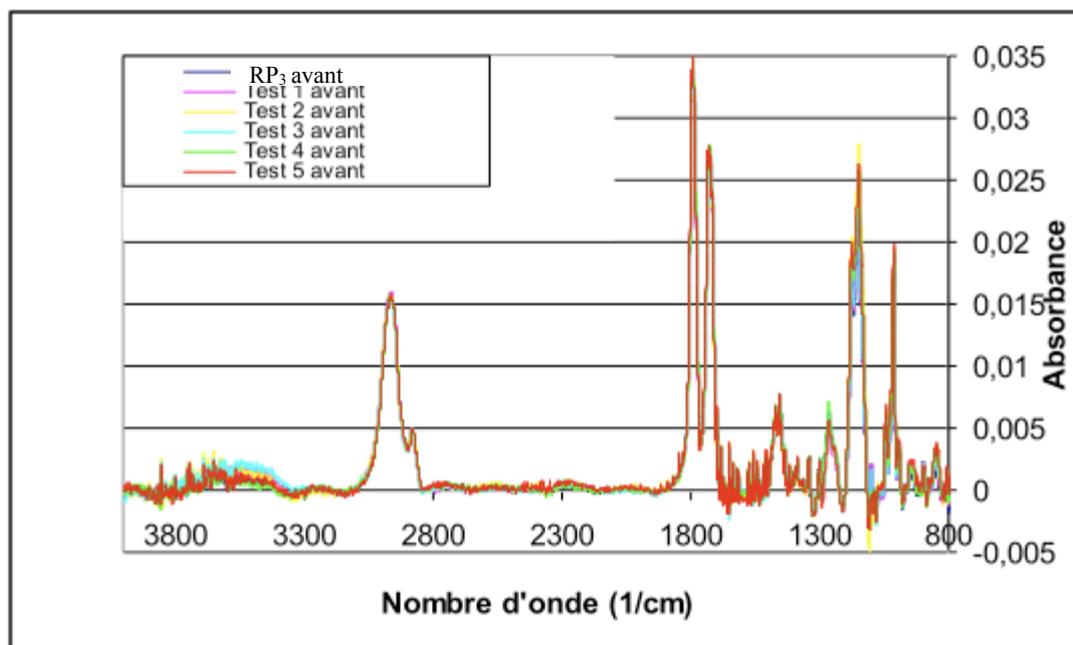


Figure IV.36 : Superposition des spectres FTIR des formulations du polymère 1 avant gravure 60 s

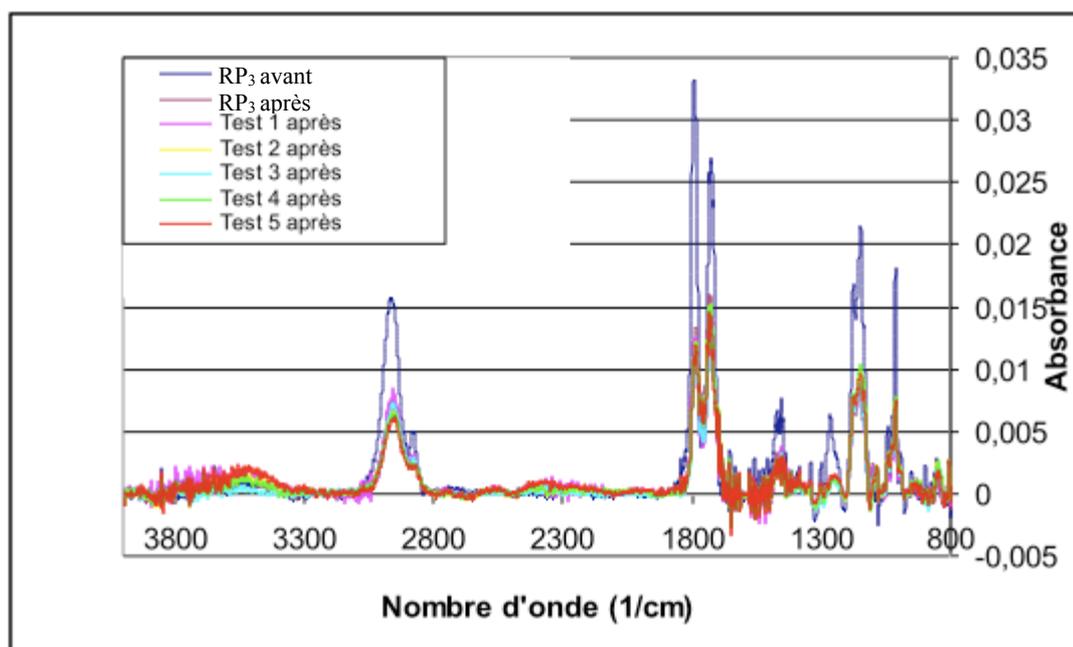


Figure IV.37 : Superposition des spectres FTIR des formulations du polymère 1 après gravure 60 s, la résine RP₃ avant gravure est donnée comme référence

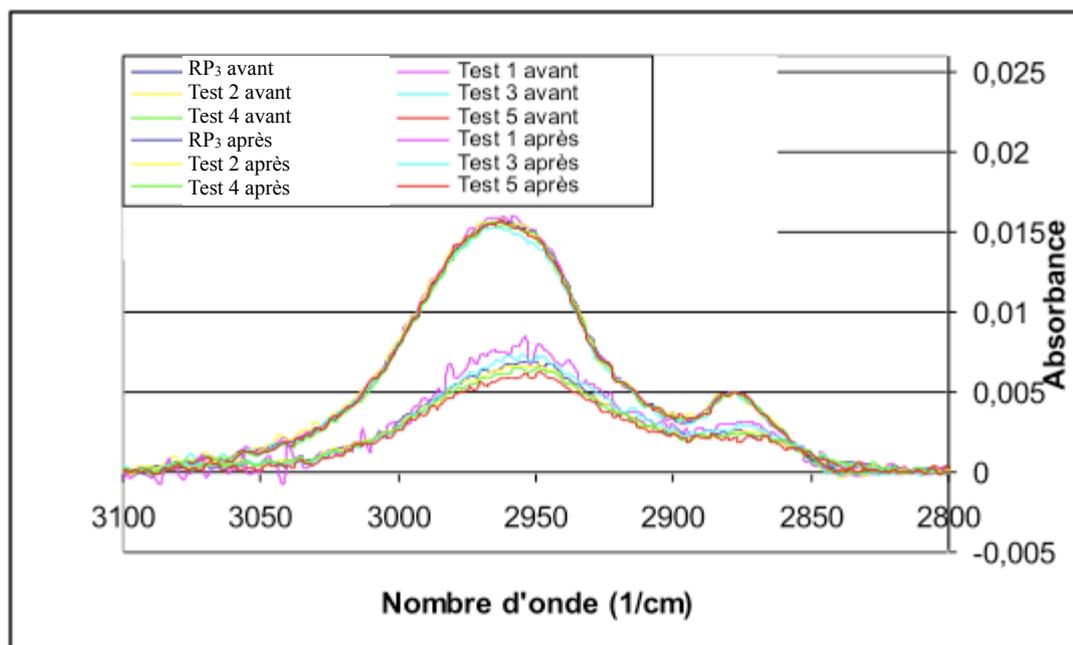


Figure IV.38 : Superposition des spectres FTIR des formulations du polymère 1 avant et après gravure 60 s, agrandissement de la région 2800 à 3100 cm^{-1}

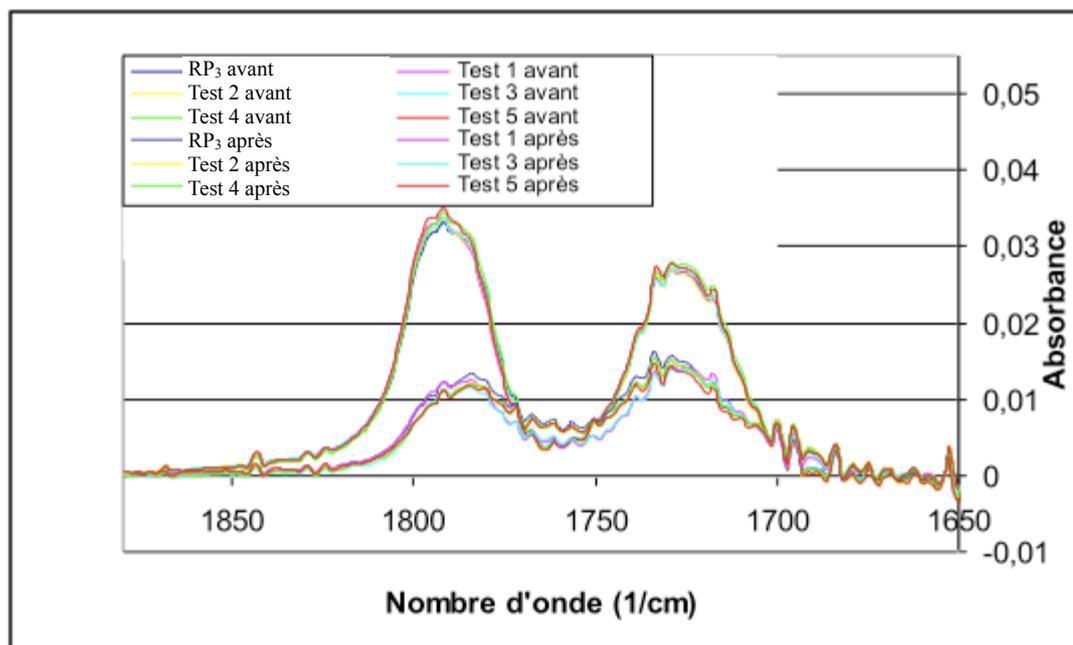


Figure IV.39 : Superposition des spectres FTIR des formulations du polymère 1 avant et après gravure 60 s, agrandissement de la région 1650 à 1880 cm^{-1}

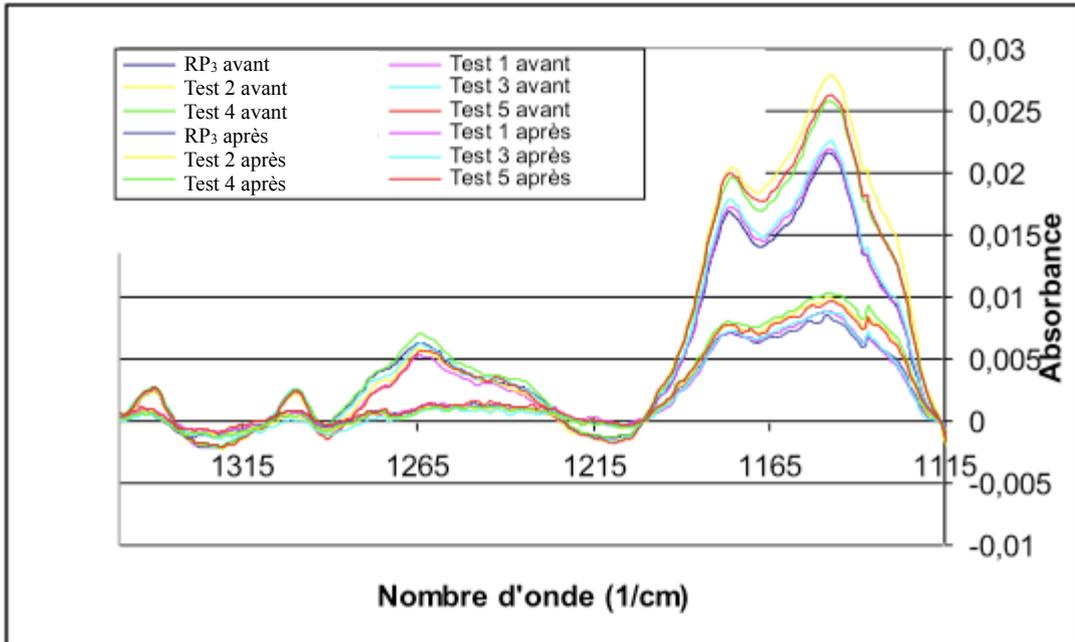


Figure IV.40 : Superposition des spectres FTIR des formulations du polymère 1 avant et après gravure 60 s, agrandissement de la région 1115 à 1195 cm^{-1}

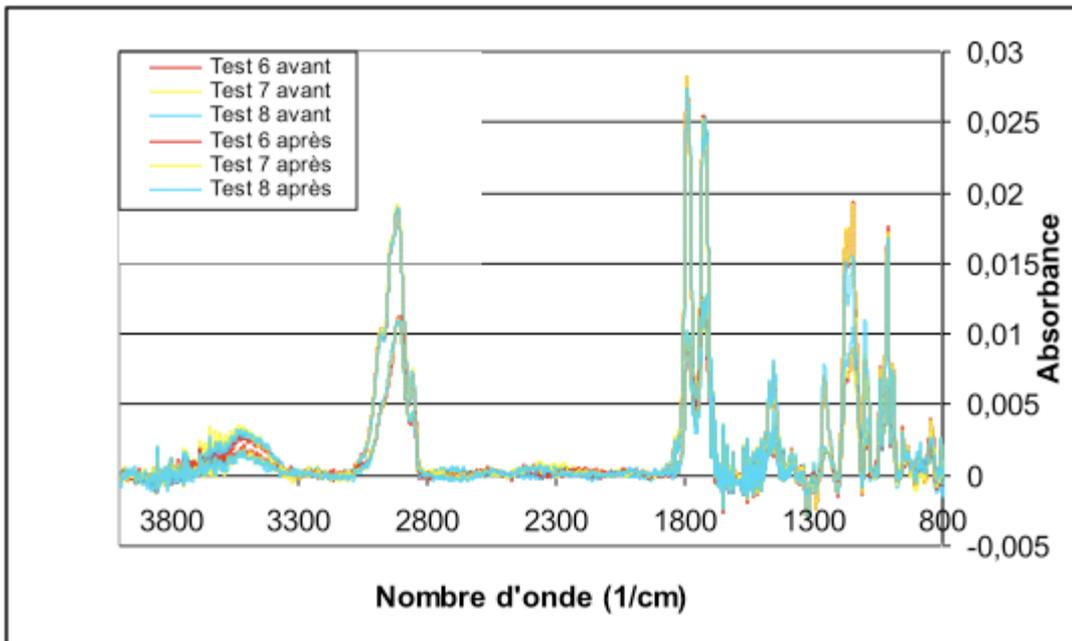


Figure IV.41 : Superposition des spectres FTIR des formulations du polymère 2 avant et après gravure 60 s

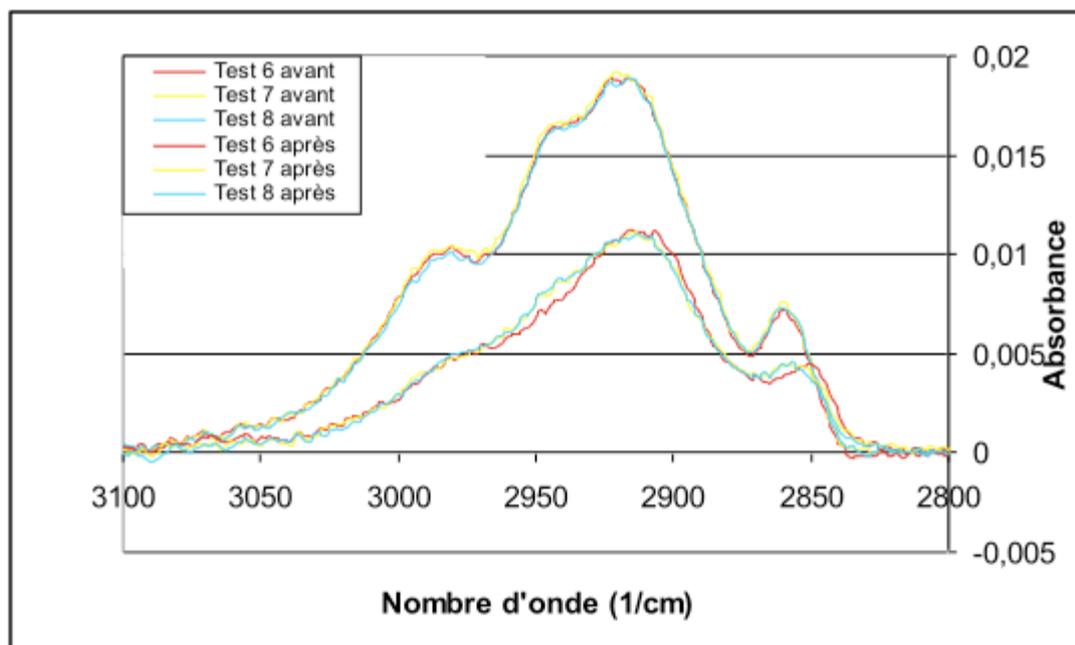


Figure IV.42 : Superposition des spectres FTIR des formulations du polymère 2 avant et après gravure 60 s, agrandissement de la région 2800 à 3100 cm^{-1}

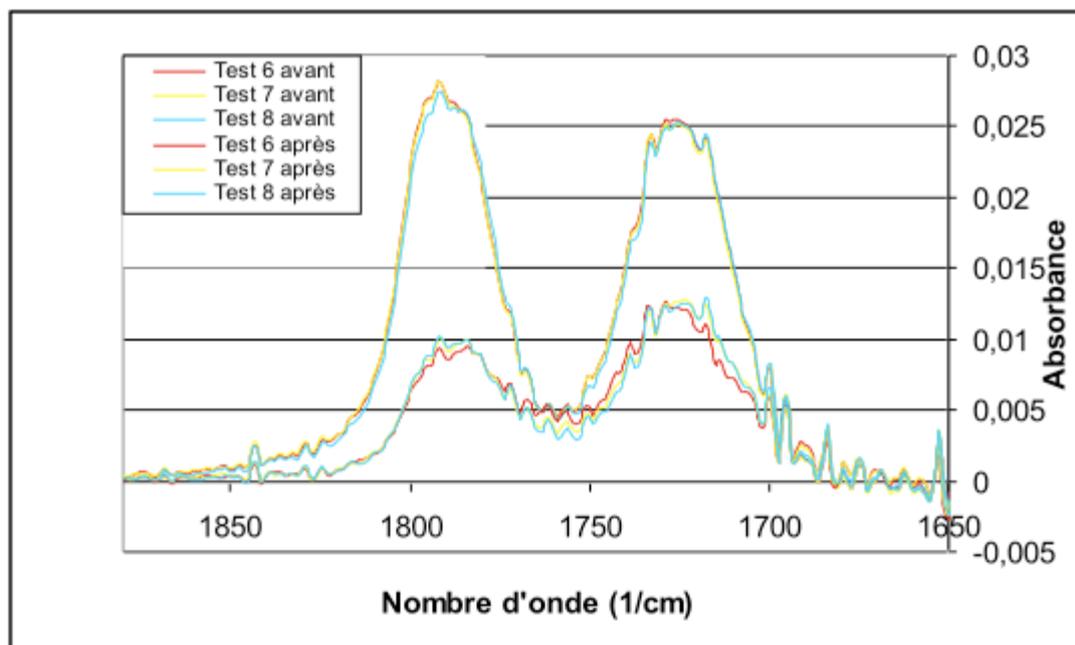


Figure IV.43 : Superposition des spectres FTIR des formulations du polymère 2 avant et après gravure 60 s, agrandissement de la région 1650 à 1880 cm^{-1}

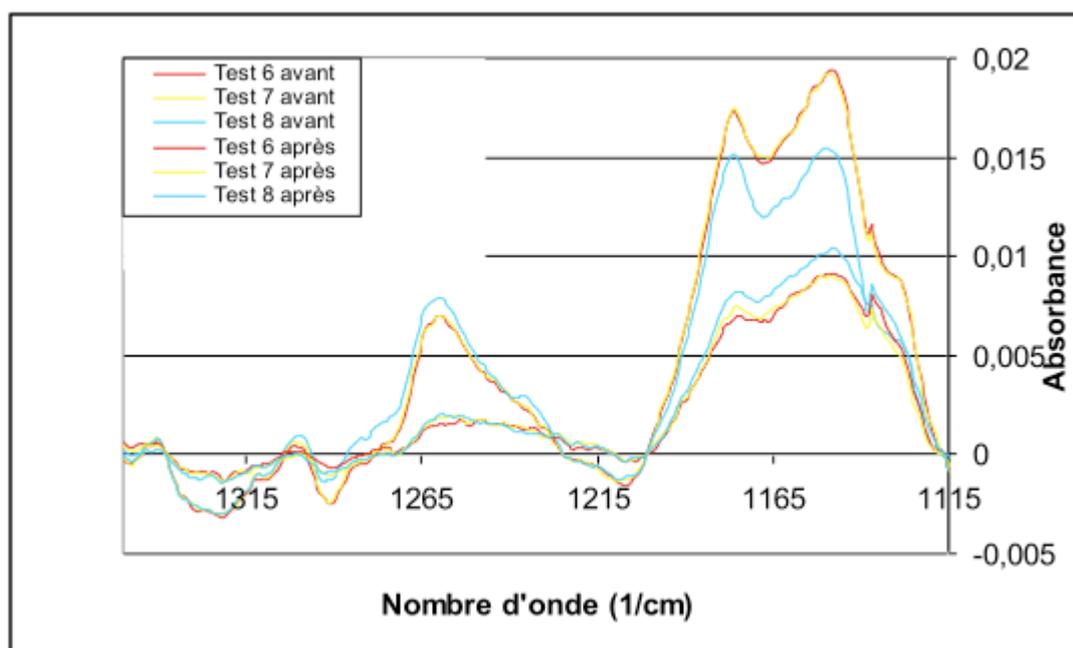


Figure IV.44 : Superposition des spectres FTIR des formulations du polymère 2 avant et après gravure 60 s, agrandissement de la région 1115 à 1195 cm^{-1}

Avant d'analyser l'effet du plasma de gravure sur les différentes formulations de la résine, on peut noter que les 6 échantillons du polymère 1 et les trois échantillons du polymère 2 sont identiques sauf pour les pics à 1150 et 1180 cm^{-1} : pour ce polymère à faible E_a , on note que les formulations Test 2, 4 et 5 n'ont pas la même absorbance que les formulations complètes, Test 1 et 3 (figure IV.40). Du point de vue de la composition chimique, il n'existe cependant pas de point commun entre les échantillons de ces deux groupes qui pourraient expliquer ces différences d'absorbance. De plus, ces signaux sont attribués aux liaisons C–O–C des groupements protecteurs et de du groupement lactone. Ils devraient donc être identiques pour l'ensemble des formulations. La seule variation observable se situe alors sur le polymère de base utilisé pour réaliser les échantillons : en effet, si ceux-ci proviennent de différentes synthèses, de légères variations dans la composition du polymère sont envisageables. Néanmoins, cette hypothèse impliquerait également une variation dans les pics respectifs des liaisons C=O à 1725 et 1790 cm^{-1} , ce qui n'est pas le cas. Pour le polymère 2 à haute E_a toutefois, la différence pour les pics caractéristiques des liaisons C–O–C est visible pour la formulation avec les deux PAG (Test 8) : les absorbances des formulations Test 6 et 7 sont plus élevées que pour la formulation complète pour les pics à 1150 et 1180 cm^{-1} (cf. figure IV.44). Comme dans le cas des formulations du polymère 1, les pics des liaisons C=O coïncident pour les trois échantillons du polymère 2.

Nous avons ensuite procédé à la gravure plasma des neuf échantillons. La comparaison de la formulation complète et de l'échantillon Test 1 permet de confirmer que les PAG n'amplifient pas le phénomène de dégradation de la résine, comme nous l'avions déjà conclu dans la partie précédente. De manière générale, on observe une très bonne superposition de tous les signaux après gravure pour l'ensemble des formulations du polymère 1 et 2, en particulier pour les pics à 1150 et 1180 cm^{-1} , pour lesquels on retrouve le même écart dans les signaux observés avant gravure. De plus, on ne constate

pas de différence notable pour les formulations avec quencheur et sans quencheur, mis à part sur la figure IV.37 pour les échantillons Test 1 et 5. Celles-ci ne se retrouvant pas pour les formulations Test 4 et complète elles ne sont pas significatives : l'effet observé devrait être accentué par la présence des deux PAG, ce qui n'est pas le cas.

L'absence d'influence des deux PAG et du quencheur dans la dégradation des résines se retrouve aussi dans les vitesses de gravure mesurées : les vitesses normalisées se situent entre 1 nm/min et 1,1 nm/min, ce qui représente une différence non significative. Le changement de groupements protecteurs entre les polymères 1 et 2 n'a donc pas fondamentalement modifié la vitesse de gravure de cette résine, laquelle possédait déjà une bonne résistance au plasma avec un groupement à faible E_a .

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons cherché à examiner le rôle des photo-générateurs d'acide dans la dégradation des résines lors d'un traitement de gravure plasma. Il a été estimé que l'activation des PAG en acide pouvait être réalisée de trois façons différentes pour générer l'acide catalysant une déprotection par le biais de l'amplification chimique.

L'hypothèse de l'activation thermique a été envisagée suite à la mesure de la température en surface des plaques lors de l'étape de gravure. L'analyse thermique des différents PAG modèles et la mise en place d'une expérience simple a permis d'écarter cette hypothèse.

L'activation du PAG due à l'absorption de photons, voie couramment utilisée en lithographie, est envisageable en considérant les spectres d'émission optique du plasma de gravure et de l'absorbance des PAG. Il n'a cependant pas été possible de mesurer l'émission à des longueurs d'onde inférieures à 240 nm et ainsi de comparer la longueur d'onde des photons émis à l'absorbance des PAG 193 nm. Ceci n'est pas forcément nécessaire en considérant l'ensemble des PAG modèles étudiés : ils absorbent tous aux alentours de 240 nm, même si plus faiblement qu'à 193 nm.

L'interaction directe du plasma avec le PAG par le biais des ions, des électrons ou des photons [19, 20] qui impactent la résine durant l'étape de gravure a été évaluée en utilisant des formulations dépourvues de PAG. Cette étude permet d'affirmer que le PAG n'amplifie pas le phénomène de dégradation de la résine mais qu'il peut provoquer une plastification de la matrice polymère et ainsi un dégazage plus aisé des groupements protecteurs à fort encombrement.

Nous en avons donc déduit que l'interaction entre le plasma et la résine se faisait de manière directe et par conséquent de façon inévitable. Nous avons ensuite cherché à déterminer si des changements de structure du groupement résistant à la gravure et une modification de la nature chimique pouvaient améliorer la vitesse de gravure et la rugosité induite. Les performances des polyoléfines cycliques en terme de résistance ne justifient pas de continuer leur développement, malgré des résultats nettement

supérieurs de rugosité de surface : ces polymères posent des problèmes de rendement, de contamination métallique et de contrôle lors de la synthèse. Pour les résines acryliques, les deux paramètres de la rugosité et de la résistance à la gravure sont antagonistes et leur amélioration simultanée reste problématique. En effet, dans les environnements de production, le point qui paraît le plus critique actuellement avec la réduction des tailles est la rugosité des motifs en silicium polycristallin : les courants de fuite deviennent un facteur prépondérant dans l'échauffement des circuits et leur consommation électrique excessive.

Dans le chapitre V, nous nous intéresserons finalement au facteur cinétique de la déprotection des résines et nous étudierons également les capacités lithographiques de certaines résines négatives.

Bibliographie Chapitre IV

- [1] B. Mortini *et al.*, "Investigation of 193 nm Resist and Plasma Interactions during an Oxide Etching Process", Proc. of SPIE, vol. 5039, p. 847, 2003
- [2] L.F. Thompson, C. Grant Willson, M. J. Bowden, "Introduction to Microlithography", Chapitre 4, Second Edition, ACS, 1994
- [3] www.sigmaaldrich.com, n° CAS [58109-40-3](#)
- [4] M. D. Hossain *et al.*, "Reaction of Arenes with Iodine in the Presence of Potassium Peroxodisulfate in Trifluoroacetic Acid. Direct and Simple Synthesis of Diaryliodonium Triflates", J. Org. Chem., vol. 71, p. 9903, 2006
- [5] www.sigmaaldrich.com, n° CAS [66003-76-7](#)
- [6] R. D. Miller *et al.*, "Deoxygenation of Sulfides Promoted by Electrophilic Silicon Reagents: Preparation of Aryl-Substituted Sulfonium Salts", J. Inorg. Nucl. Chem., vol. 17, p. 215, 1961
- [7] www.sigmaaldrich.com, n° CAS [66003-78-9](#)
- [8] www.sigmaaldrich.com, n° CAS [144317-44-2](#)
- [9] "Spectral Library of Persistent Emission Lines", édité par D.S. Malchow, EG&G Princeton Applied Research, 1990
- [10] L. Ling, "Plasma Etching of Dielectric Materials using Inductively and Capacitively Coupled Fluorocarbon Discharges: Mechanistic Studies of the Surface Chemistry", thèse de doctorat, Université du Maryland, 2006
- [11] Y. Kamon *et al.*, "Newly Developed Acrylic Copolymers for ArF Photoresist", Proc. of SPIE, vol. 4690, p. 615, 2002
- [12] Y. Choi *et al.*, "Polarity Effects of Polymer on the 193 nm Resist Performance", Proc. of SPIE, vol. 5039, p. 781, 2003
- [13] W. Wu *et al.*, "Identifying Materials Limits of Chemically Amplified Photoresists", Proc. of SPIE, vol. 6519, n° 1, 2007
- [14] H. Kawahira *et al.*, "Changes of Chemical Nature of Photoresists Induced by Various Plasma Treatments and Their Impact on LWR", Proc. of SPIE, vol. 6153, n° 19, 2006
- [15] Y. Bae *et al.*, "Mechanistic Understanding of Post Etch Roughness in 193 nm Photoresists", Proc. of SPIE, vol. 5039, p. 665, 2003
- [16] R. Kunz *et al.*, "Limits to Etch Resistance for 193 nm Single Layer Resists", Proc. of SPIE, vol. 2724, p. 365, 1996
- [17] P. Varanasi *et al.*, "Novel Classes of Cyclic Olefin Polymers for 193 nm Lithography", J. Photopolym. Sci. Technol., vol. 14, p. 385, 2001
- [18] B. Mortini *et al.*, Rapport STMicroelectronics sur la défektivité générée par le dégazage d'isobutène lors de recuits thermiques, 2005
- [19] M. Wertheimer *et al.*, "Industrial Processing of Polymers by Low Pressure Plasmas: the Role of Vacuum UV Radiation", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B, vol. 151, p. 65, 1999

- [20] M. Shirai *et al.*, "Ablation of Poly(methacrylates) Film Using 185 nm Light", J. Photopolym. Sci. Technol, vol. 10, n° 2, p. 217, 1997

Chapitre V : Etudes cinétiques et lithographie des résines négatives

Chapitre V : Etudes cinétiques de gravure et lithographie des résines négatives

Les travaux réalisés dans le chapitre III sur la gravure des résines de référence ont montré une variation significative de la vitesse de gravure en fonction de la durée de cette étape. Avec la réduction du temps nécessaire pour transférer les motifs en résine dans le masque dur, les aspects cinétiques de la déprotection des résines deviennent prépondérants. En particulier, les résines employées en lithographie sont souvent testées pour des temps de gravure fixes alors que les propriétés des résines sont très dépendantes du temps utilisé pour leur évaluation. Des tests plus complets ont donc été réalisés sur une résine de chaque tonalité. Comme résine positive de référence, nous avons choisi la formulation partielle du polymère A (figure V.1) car elle présente les meilleurs résultats pour les résines acryliques. De plus, connaissant la composition de la résine, nous avons pu envisager la synthèse des homopolymères à partir de monomères constitutifs de cette résine. Le choix de la résine négative de référence a été limité par le nombre d'échantillons disponibles : un seul fabricant poursuit le développement de résines 193 nm de tonalité négative ; la dernière version de résine expérimentale, la RN₁₀, a été choisie pour subir à la fois les tests de gravure dans le cadre de l'étude cinétique et l'évaluation des capacités lithographiques.

V.1. Etude cinétique de la gravure du terpolymère modèle

Le polymère A (figure V.1), terpolymère à base de méthacrylate de 2-méthyl-2-adamantyle (MAMA), de méthacrylate de γ -butyrolactone (GBLMA) et de 3-hydroxy-1-méthacryloyloxy adamantyle (HAMA), a servi de modèle pour l'étude cinétique de gravure. Il est représentatif des terpolymères utilisés actuellement par les fabricants de résines pour leurs formulations de résines positives 193 nm, il est de plus basé sur le schéma classique de composition des polymères conçus à cet effet : il intègre un premier monomère possédant un groupement protecteur résistant à la gravure (MAMA) [1], un deuxième monomère portant un groupement lactone pour contrôler la solubilité du polymère dans le développeur aqueux basique (GBLMA) [2] et un troisième monomère (HAMA) avec un groupement polaire qui améliore l'adhérence de la résine sur le substrat et permet de moduler la Tg du terpolymère [3].

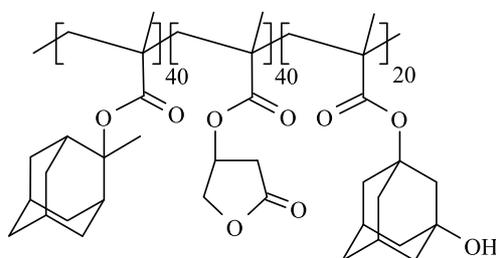


Figure V.1 : Formule du "polymère A" : terpolymère MAMA / GBLMA / HAMA

V.1.1 Etude des homopolymères constitutifs du terpolymère modèle

Afin de compléter les informations que l'on peut tirer des spectres FTIR du polymère A avant et après gravure, nous avons procédé à l'homopolymérisation des trois monomères qui ont été fournis dans le cadre d'une collaboration française. La synthèse des homopolymères est peu décrite dans la littérature ; nous nous sommes donc basés sur des synthèses de co- et terpolymères [4, 5, 6, 7, 8].

V.1.1.1. Synthèse et mise en oeuvre des homopolymères modèles

V.4.1.1.a. Le poly(GBLMA)

L'ensemble des références pour la synthèse de polymères par polymérisation radicalaire fait appel à de l'AIBN (2,2-azobis(2-méthylpropionitrile)) comme amorceur, mais son utilisation a été restreinte en laboratoire : il a donc été remplacé par du BPO (péroxyde de benzoyle).

Les masses molaires moyennes en masse (\overline{M}_w) des copolymères et terpolymères décrits dans la littérature varient généralement entre 5000 et 30000, en fonction de la nature du copolymère et de sa solubilité après exposition dans le développeur. Les homopolymères synthétisés dans le cadre de l'étude de dégradation lors de la gravure ne seront pas capables de produire une image par lithographie, même s'ils sont formulés avec du PAG. En effet, ils ne possèdent pas le groupement protecteur et la lactone, requis pour obtenir une résine fonctionnelle. Pour s'approcher du cas d'un polymère réel, nous avons choisi un \overline{M}_w cible d'environ 20000.

Les premières synthèses ont donc en particulier été orientées dans le but de déterminer la quantité d'amorceur nécessaire. Les conditions de synthèse ont été identiques à celles utilisées par S. Takeshi *et al.* [4], c'est-à-dire 80 °C pendant 8 h dans du dioxane.

Au niveau du protocole, 1,5 g de GBLMA (3 équivalents (éq.)) ont été placés dans 4 tubes avec 6,3 ml de dioxane (25 éq.) et respectivement 0,72 g (1 éq.), 72 mg (0,1 éq.), 36 mg (0,05 éq.) et 7,2 mg (0,0001 éq.) de BPO. Les tubes ont été dégazés trois fois sous vide avant d'être remis sous atmosphère d'argon et ont ensuite été scellés sous vide.

Le poly(GBLMA) n'est que partiellement soluble dans le dioxane et a pris en masse dans le tube avec la plus grande concentration en BPO. Les polymères obtenus ont été solubilisés dans du DMF et précipités dans l'éthanol à froid (0 °C) puis séchés sous vide à 45 °C.

Les \overline{M}_w et les polydispersités (PD) respectives, établies par Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) utilisant un standard PS, sont de 29000 (PD=1,7), 41000 (PD=1,1), 173000 (PD=5,8) et 403000 (PD=3,3).

Des essais complémentaires de polymérisation ont été réalisés en diluant le monomère, en utilisant d'autres solvants et en prolongeant le temps de réaction, mais sans pouvoir améliorer les PD.

Les polymères obtenus ont tous été solubilisés dans du DMSO à 10 % en masse, passés aux ultrasons puis filtrés (filtre PTFE 0,4 μm) avant d'être étalés sur plaque par spin coating. La vitesse de rotation a été optimisée à 1000 RPM pendant 60 s et les plaques recuites à 75 °C pendant 60 s pour éliminer le solvant.

V.4.1.1.b. Le poly(MAMA)

Lors de la première synthèse du poly(MAMA), il y a eu précipitation dans le dioxane et le DMSO. Le polymère est par contre soluble dans le chloroforme et la réaction a donc été répétée pour obtenir le poly(MAMA), avec 3 éq. de MAMA, 1 éq. de BPO, 50 éq. de chloroforme, à 75 °C pendant 24 h en tube scellé.

Après précipitation dans le méthanol pur à 0 °C, le produit a été séché pendant 24 h à l'étuve sous vide et à 45 °C. Le polymère a été caractérisé par CES et possède une \overline{M}_w de 22000.

Le polymère obtenu a été solubilisé dans du THF à 5 % en masse, passé aux ultrasons puis filtré (filtre PTFE 0,4 μm) avant d'être étalé sur plaque par spin coating. La vitesse de rotation a été optimisée à 1500 RPM pendant 60 s et les plaques recuites à 80 °C pendant 60 s pour éliminer le solvant.

V.4.1.1.c. Le poly(HAMA)

Le poly(HAMA) a été synthétisé dans un mélange 1:1 dioxane et DMSO dans lequel le polymère, le monomère et l'amorceur sont solubles. 3 éq. de HAMA, 1 éq. de BPO et 50 éq. de dioxane et de DMSO ont été mis en réaction à 75 °C pendant 24 h en tube scellé. Le polymère obtenu a été dilué dans du DMF et précipité dans l'éthanol à froid (0 °C) puis séché à l'étuve sous vide à 45°C. La \overline{M}_w du polymère obtenu est de 21500 pour une PD assez élevée de 3,3 mais qui n'est pas gênante pour notre étude.

Le polymère obtenu a été solubilisé dans du THF à 10 % en masse, passé aux ultrasons puis filtré (filtre PTFE 0,4 μm) avant d'être étalé sur plaque par spin coating. La vitesse de rotation a été optimisée à 1500 RPM pendant 60 s et les plaques recuites à 100 °C pendant 60 s pour éliminer le solvant.

V.1.1.2. Etude des dégradations par gravure plasma des homopolymères

Les trois échantillons de résines étalés sur plaque dans le paragraphe précédent ont été soumis au même plasma de gravure que les résines utilisées jusqu'à présent. Ce sont aussi en particulier les conditions utilisées lors de la gravure du polymère A.

Compte tenu de la mauvaise qualité de l'étalement des polymères et puisque nous ne connaissons pas la résistance à la gravure des homopolymères, nous avons choisi un temps court de gravure pour cette étude. En effet, les modifications chimiques observées jusqu'à présent avaient lieu même lorsque les résines étaient soumises durant de faibles temps au plasma. Ainsi, afin d'éviter le retrait total de résine, nous avons fixé la durée du traitement plasma à 15 s.

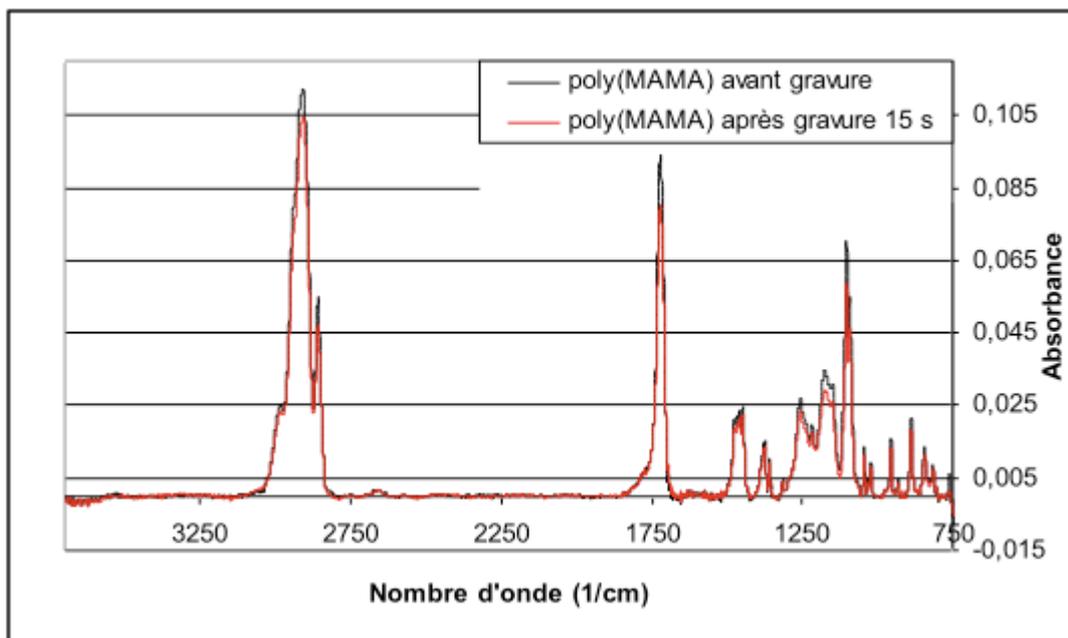


Figure V. 2 : Superposition des spectres FTIR du poly(MAMA) avant et après gravure 15 s

Les spectres FTIR présentés sur la figure V.2 mettent en évidence le problème lié à l'utilisation du MAMA comme monomère pour augmenter la résistance à la gravure des résines 193 nm : lors de la gravure, une partie des groupements protecteurs est détachée de la résine et dégazée. En particulier, les pics liés aux fonctions C=O à 1720 cm^{-1} et C–O–C autour de 1180 cm^{-1} diminuent en intensité après gravure, et ceci, simultanément à la perte de liaisons C–H à 2910 cm^{-1} . Ce phénomène est beaucoup plus marqué pour le poly(MAMA) que pour le poly(HAMA) dont les spectres FTIR sont donnés sur la figure V.3.

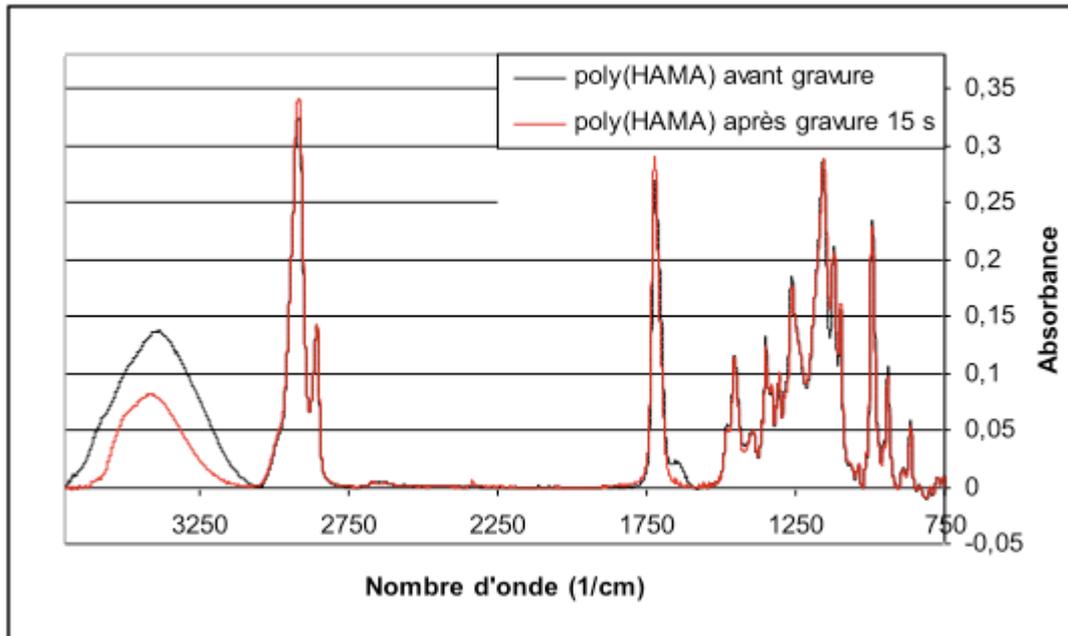


Figure V. 3 : Superposition des spectres FTIR du poly(HAMA) avant et après gravure 15 s

Comme nous pouvons le constater, les liaisons C=O et C–O–C sont nettement moins touchées pour le poly(HAMA) mais il faut néanmoins noter la disparition complète du léger pic à 1680 cm^{-1} , dont l'origine n'est pas connue. De plus, les fonctions alcools portées par le HAMA sont largement dégradées durant l'étape de gravure, cependant la diminution du signal n'est pas liée au dégazage du groupement car les signaux aux alentours de 1160 cm^{-1} restent inchangés.

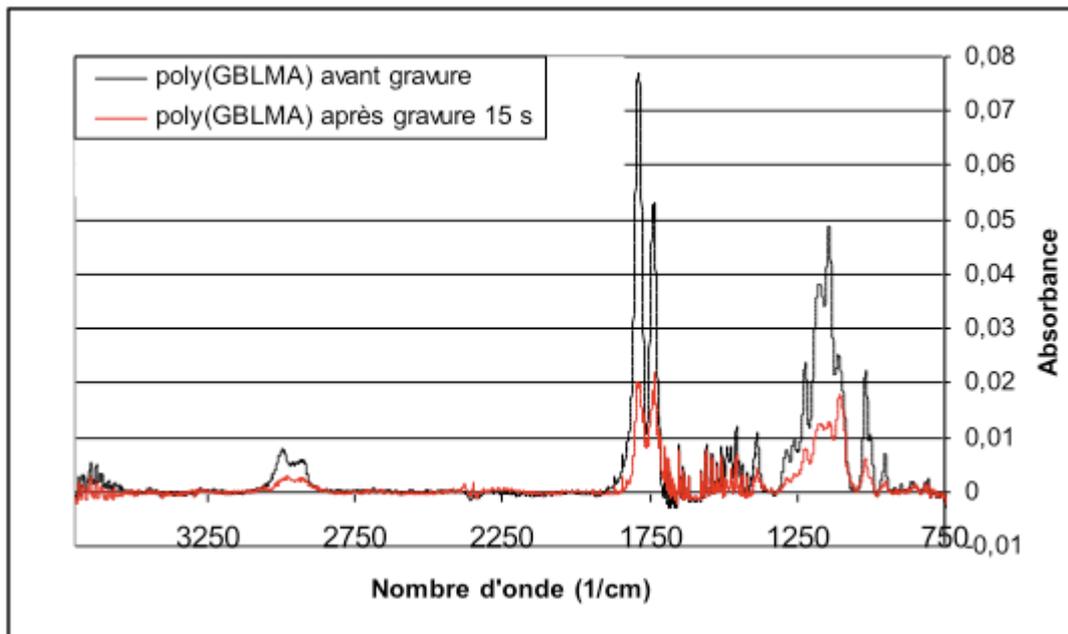


Figure V. 4 : Superposition des spectres FTIR du poly(GBLMA) avant et après gravure 15 s

Le poly(GBLMA) est l'homopolymère le plus modifié par le plasma (figure V.4). Les liaisons C–O–C des esters et de la lactone sont partiellement détruites : les pics de ces liaisons diminuent,

indiquant que le groupement est détaché de la chaîne polymère principale et dégazé de la matrice polymère. Il est également à noter que le rapport d'intensité entre les deux pics des liaisons C=O, à 1790 cm^{-1} et 1740 cm^{-1} varie durant la gravure. Ce changement n'est pas incohérent car le pic à 1740 cm^{-1} coïncide avec celui des fonctions acides carboxyliques qui peuvent être générées lors de la destruction de fonctions esters.

En approfondissant l'étude des trois homopolymères, on peut identifier un pic caractéristique pour chaque monomère :

- le spectre du poly(GBLMA) est le seul à présenter un pic à 1790 cm^{-1} , correspondant à la liaison C=O de la lactone et aussi un pic à 1020 cm^{-1} correspondant à des liaisons C–O–C ;
- l'épaule de pic à 2990 cm^{-1} est spécifique au poly(MAMA) et peut être attribué à la fonction méthyle portée par l'adamantyle ;
- le HAMA est le seul monomère à posséder une fonction OH responsable du large pic à 3415 cm^{-1} .

V.1.1.3. Analyse des produits de dégradation envisagés des résines

Il est connu que, lors de la déprotection des résines à amplification chimique 193 nm , après insolation et PEB, les groupements protecteurs sont scindés de la matrice et il y a formation d'acide carboxylique. Il est très probable que, lors de la gravure plasma, un phénomène similaire se produise puisque certaines liaisons C–O–C sont détruites. De plus, la diminution des pics caractéristiques des liaisons C=O peut également signifier que les fonctions carboxyliques sont à leur tour détruites. Pour ces raisons, nous avons également mesuré les spectres FTIR du PE, du PP et d'un copolymère de PE et d'acide acrylique (AA) (figure V.6 à V.8) avant et après gravure. Ces trois polymères ne sont pas faciles à étaler sur plaque de silicium et les épaisseurs de polymère obtenues sont donc en partie plus élevées que pour les homopolymères.

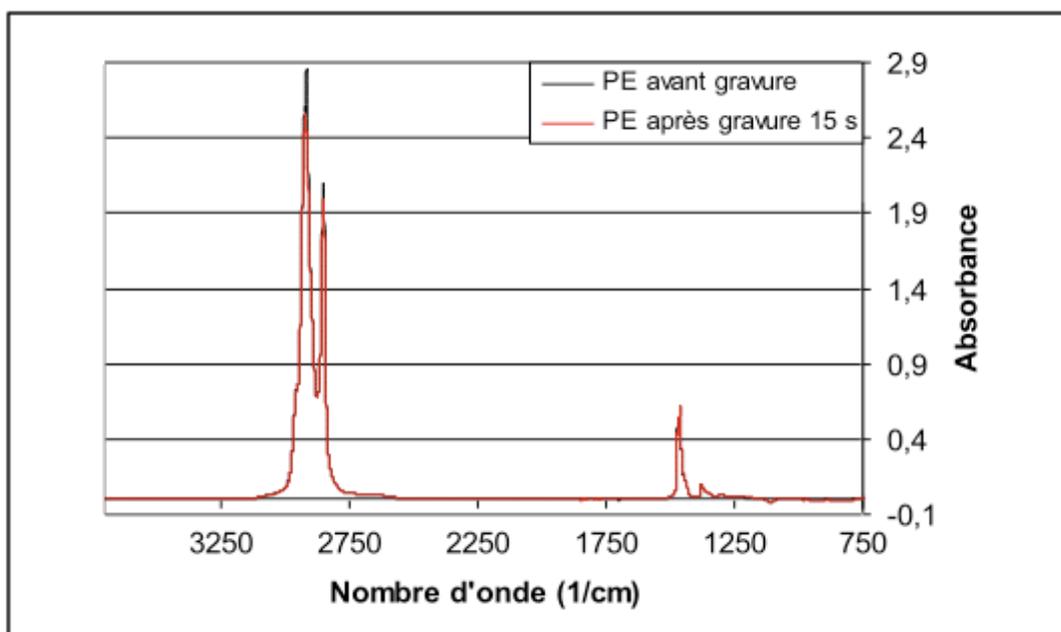


Figure V. 6 : Superposition des spectres FTIR du PE avant et après gravure 15 s

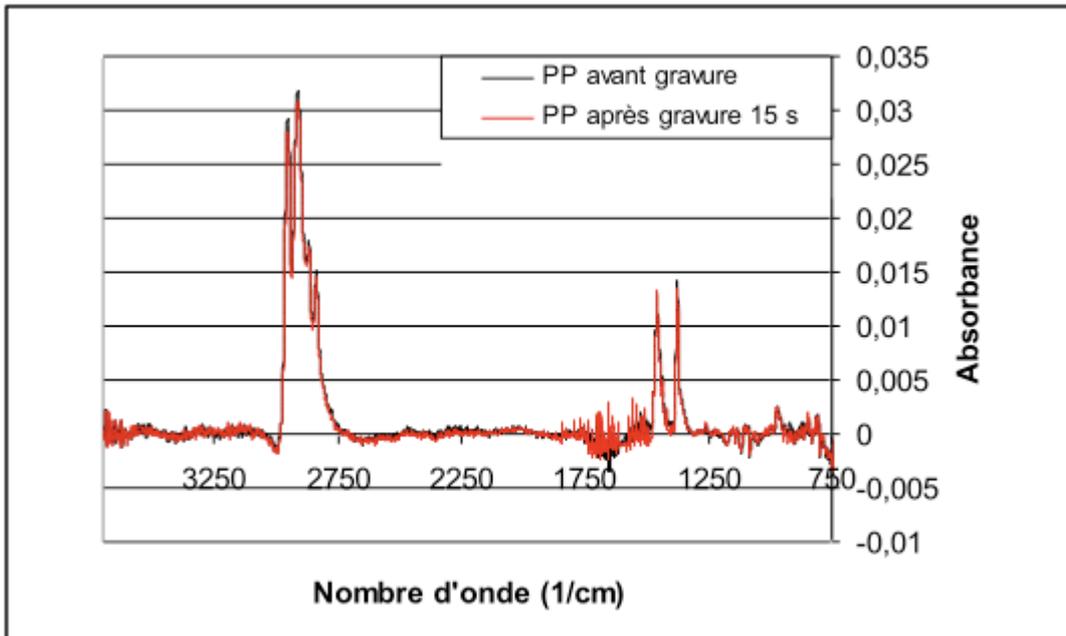


Figure V. 7 : Superposition des spectres FTIR du PP avant et après gravure 15 s

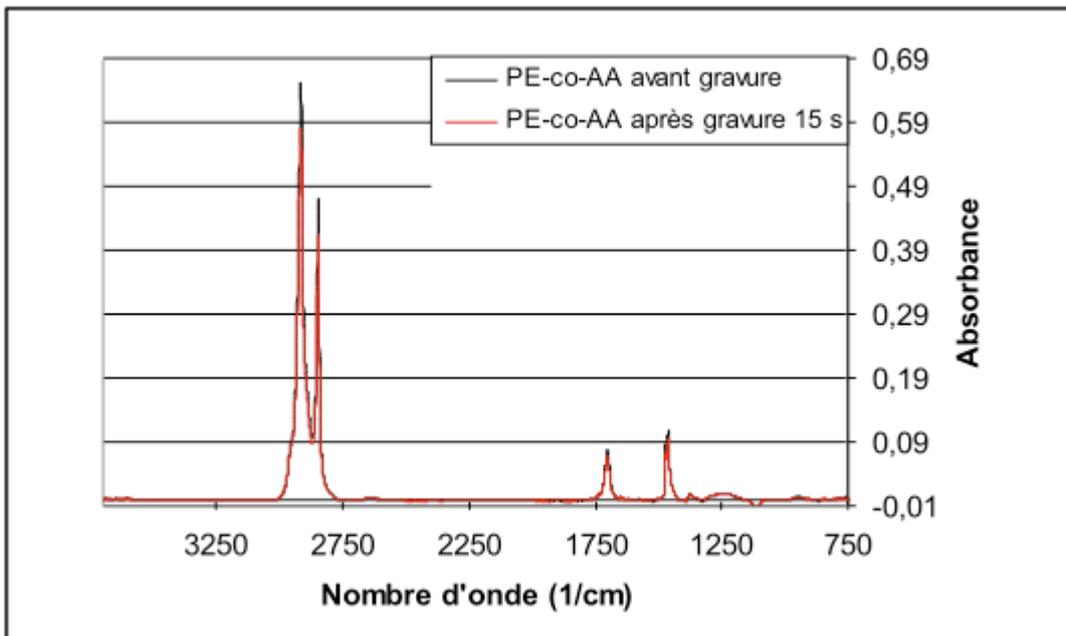


Figure V. 8 : Superposition des spectres FTIR du poly(PE-co-AA) avant et après gravure 15 s

Pour vérifier la stabilité de la chaîne polymère principale, ces trois polymères ont également été soumis au plasma de gravure oxyde, et en particulier le PP, car les polymères modèles synthétisés sont basés sur des monomères méthacryliques.

Ces polymères permettent également de vérifier certains pics d'absorbance caractéristiques : en comparant le spectre du PE et du PE-co-AA, on remarquera le pic supplémentaire à 1705 cm^{-1} sur la figure V.7 qui correspond à l'élongation des fonctions C=O de l'acide acrylique [9]. Lorsque l'on considère le spectre de ce polymère après gravure, on note que les fonctions acides carboxyliques sont

stables durant la gravure. Dans ce cas, si les groupements protecteurs sont scindés de la chaîne principale, les fonctions acides carboxyliques générées ne sont pas modifiées par le plasma. Ceci confirme que le rapport entre les pics C=O de la lactone et des fonctions acides carboxyliques, évoqué dans le paragraphe précédent, n'est pas obligatoirement constant.

En comparant les spectres FTIR du PP et du PE, on remarque des pics supplémentaires à 1380 et 2955 cm^{-1} ; ceux-ci sont dus à l'ajout du groupement méthyle sur la chaîne principale.

La figure V.9 récapitule les principaux pics d'absorption du polymère A, attribués aux liaisons caractéristiques résumées dans le tableau V.1

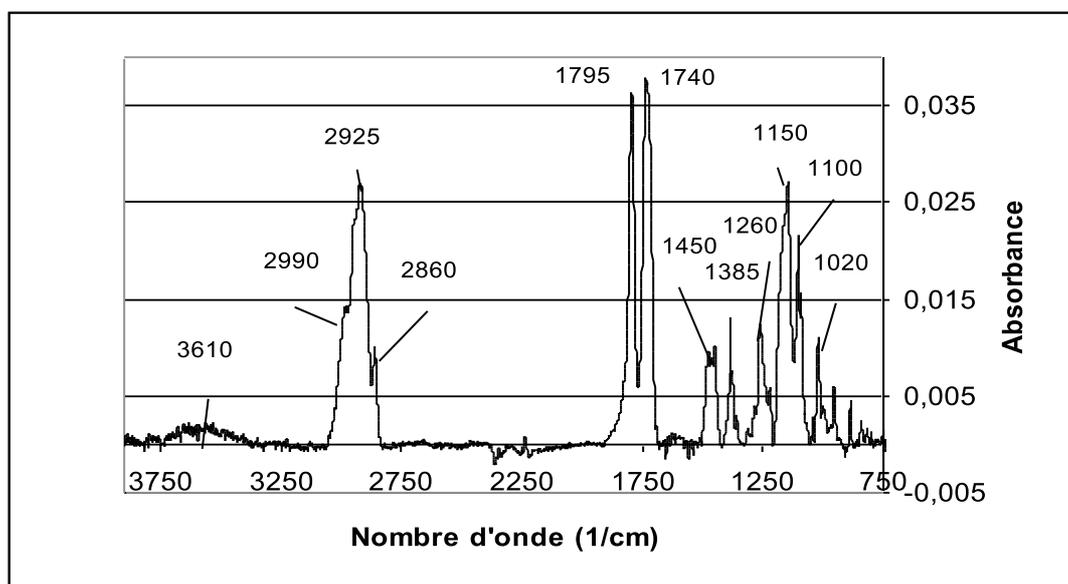


Figure V. 9 : Rappel du spectre FTIR du polymère A

Longueurs d'ondes d'absorption	Liaison caractéristique
3610 cm^{-1}	O-H du HAMA
2990 cm^{-1}	CH ₃ du groupement méthyle du MAMA
2925 et 2860 cm^{-1}	C-H
1795 cm^{-1}	C=O du GBLMA
1740 cm^{-1}	C=O de tous les esters
1450 cm^{-1}	CH ₃ sur la chaîne principale
1385 cm^{-1}	CH ₂ sur la chaîne principale
1260, 1150 et 1100 cm^{-1}	C-O-C de tous les esters
1020 cm^{-1}	C-O-C du GBLMA

Tableau V.1 : Attributions des pics caractéristiques d'absorption du polymère A

L'hypothèse sous-jacente à la mise en correspondance des pics et des liaisons chimiques est que l'absorption des fonctions chimiques n'est pas modifiée de façon majeure lorsque les trois monomères sont copolymérisés. Le pic à 955 cm^{-1} , qui pourrait être attribué soit au HAMA soit au GBLMA, ne sera pas considéré par la suite.

V.1.2. Dynamique du comportement du polymère A lors de la gravure plasma

Le paragraphe précédent a permis de déterminer au moins un pic caractéristique de chacun des trois monomères du polymère A. Il est donc possible, en plus d'une étude globale de la gravure, d'analyser le comportement du MAMA, du HAMA et du GBLMA dans la résine modèle et l'évolution de ces trois composants du polymère A au cours d'une gravure. Pour cela, ce dernier a été soumis à huit temps de gravures différents : 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60 et 90 s.

V.1.2.1. Vitesse de gravure dynamique du polymère A

La vitesse de gravure étant mesurée par la différence d'épaisseur avant et après l'étape faisant intervenir le plasma, on ne s'intéresse qu'à un phénomène global de la résistance de la résine à la gravure. La figure V.10 donne la vitesse de gravure en fonction du temps, normalisée par rapport à la résine 248 nm de référence : l'RPRef.

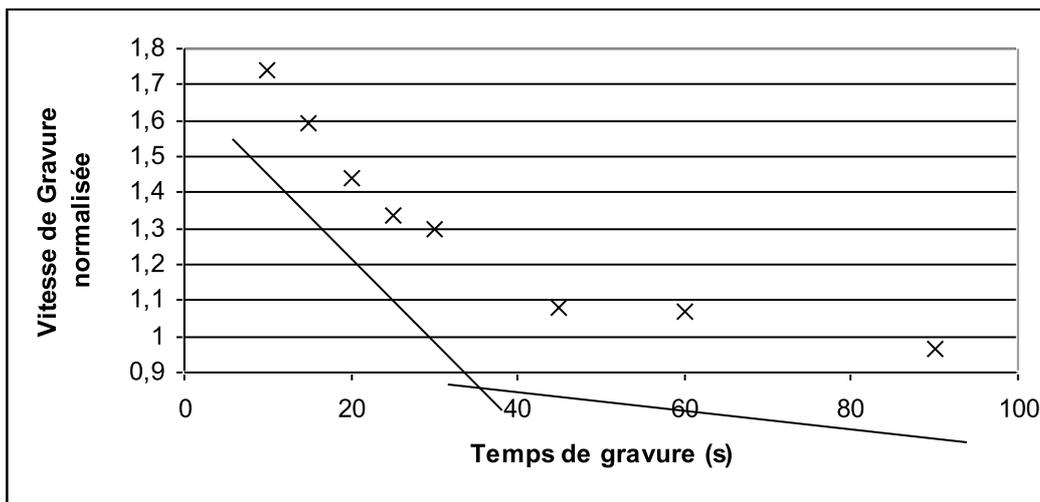


Figure V.10 : Vitesse de gravure du polymère A en fonction du temps pour une gravure oxyde

On constate alors que la vitesse de gravure n'est non seulement pas constante au cours du temps pour cette résine modèle 193 nm, mais qu'elle comporte deux régimes bien distincts : dans une première phase, la vitesse de gravure diminue rapidement jusqu'à atteindre une valeur proche de la vitesse de gravure de la résine de référence 248 nm et dans la seconde phase, la vitesse de gravure diminue nettement moins mais ne peut néanmoins pas être considérée comme constante.

Dans le chapitre III, nous avons comparé les vitesses de gravures des résines pour deux temps de gravure différents : 30 et 60 s. Nous avons alors déjà noté que la vitesse n'était pas constante et l'analyse dynamique de la vitesse de gravure met en évidence que les résultats obtenus pour un temps de gravure de 30 s sont très dépendants de la résine étudiée. On peut alors se poser la question de savoir quel est le temps de gravure le plus pertinent à utiliser pour comparer les capacités des différentes résines ; en particulier, s'il y a une densification de la résine, les vitesses de gravures sont

faussées. Au final, la détection de fin d'attaque, décrite dans le chapitre I, peut s'avérer être la méthode de caractérisation la plus adaptée pour comparer les résines, car elle prend justement en compte la résistance globale de la résine à la gravure. Elle est par contre limitée par les aspects de non uniformité de gravure : la détection du signal d'émission de lumière caractéristique du silicium ou du SiO₂ peut se faire même si la totalité de la résine n'a pas été gravée (cf. figure III.13).

La densification de la résine n'est cependant pas le seul facteur responsable de la vitesse de gravure élevée. En effet, la résine possède initialement une grande quantité d'atomes d'oxygène qui favorise une gravure rapide. De plus, d'après l'étude des homopolymères, la lactone, qui est le monomère le plus riche en oxygène, est aussi la plus touchée par l'action du plasma. La vitesse de gravure instantanée est donc pertinente dans la mesure où elle tient également compte des phénomènes de densification et donc de la possibilité de restructuration de la surface, se traduisant par une réduction de la rugosité. Ceci est vérifié par les résines étudiées dans le chapitre III : en reprenant les tableaux III.4 et III.6, on constate que la résine RP₂, qui présente la plus forte variation de vitesse de gravure pour les deux temps utilisés, possède la rugosité après gravure la plus faible.

La vitesse de gravure instantanée élevée pour les faibles temps de gravure est donc un paramètre positif pour la rugosité de surface des résines mais, pour que la résistance à la gravure globale reste acceptable, il est nécessaire que la vitesse instantanée devienne faible pour des temps plus longs.

V.1.2.2. Evolution du spectre FTIR lors de la gravure du polymère A

Pour vérifier ce qui se passe réellement dans la résine, les spectres FTIR du polymère A ayant subi les différents temps de gravure ont été enregistrés. La figure V.11 illustre l'ensemble des spectres FTIR normalisés en épaisseur pour tous les temps de gravure et les figures V.12 à V.14 présentent les agrandissements des trois principaux intervalles.

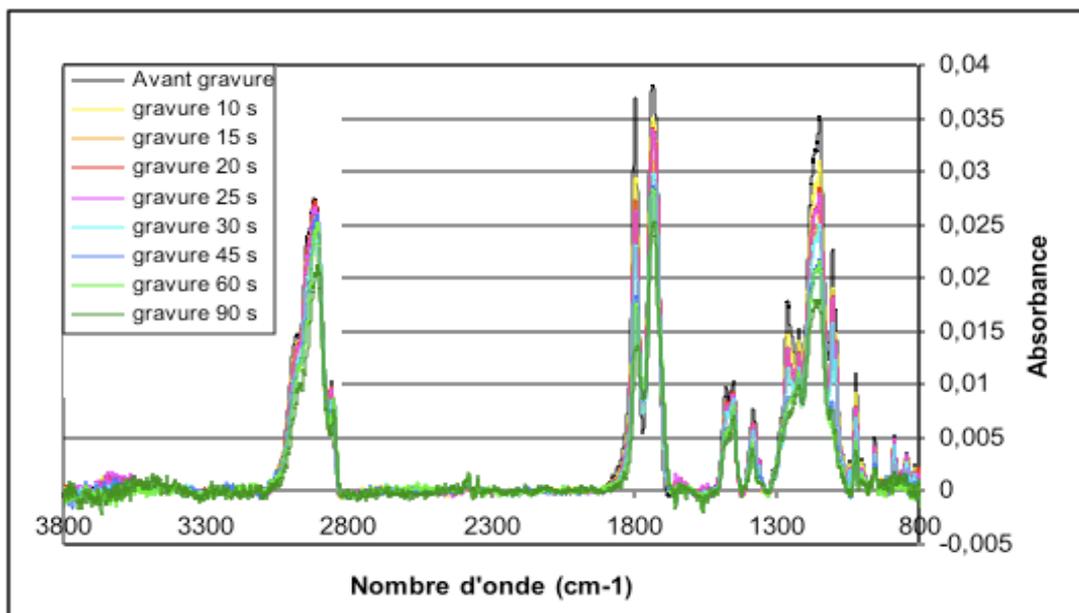


Figure V. 11 : Superposition des spectres FTIR du polymère A pour les huit temps de gravure

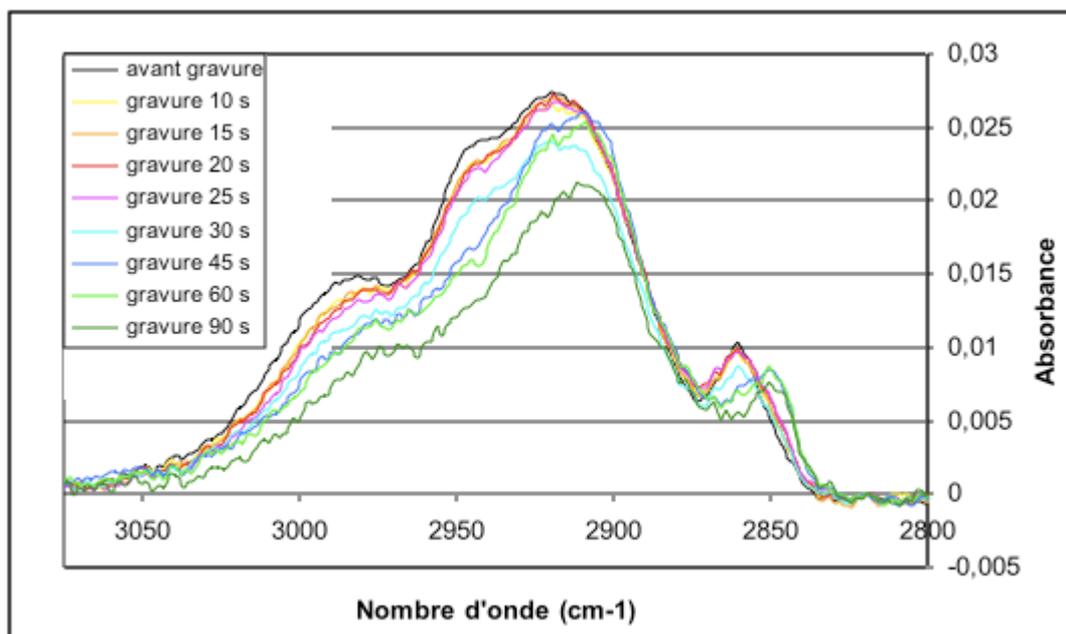


Figure V. 12 : Superposition des spectres FTIR du polymère A pour les huit temps de gravure, agrandissement de la région 2800 à 3100 cm^{-1}

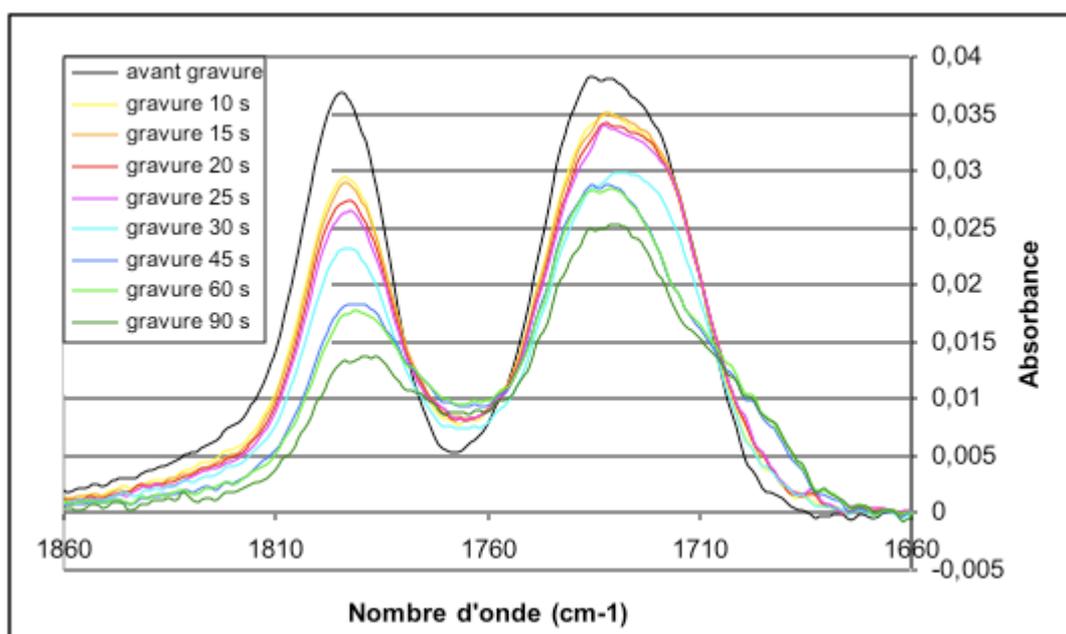


Figure V. 13 : Superposition des spectres FTIR du polymère A pour les huit temps de gravure, agrandissement de la région 1660 à 1860 cm^{-1}

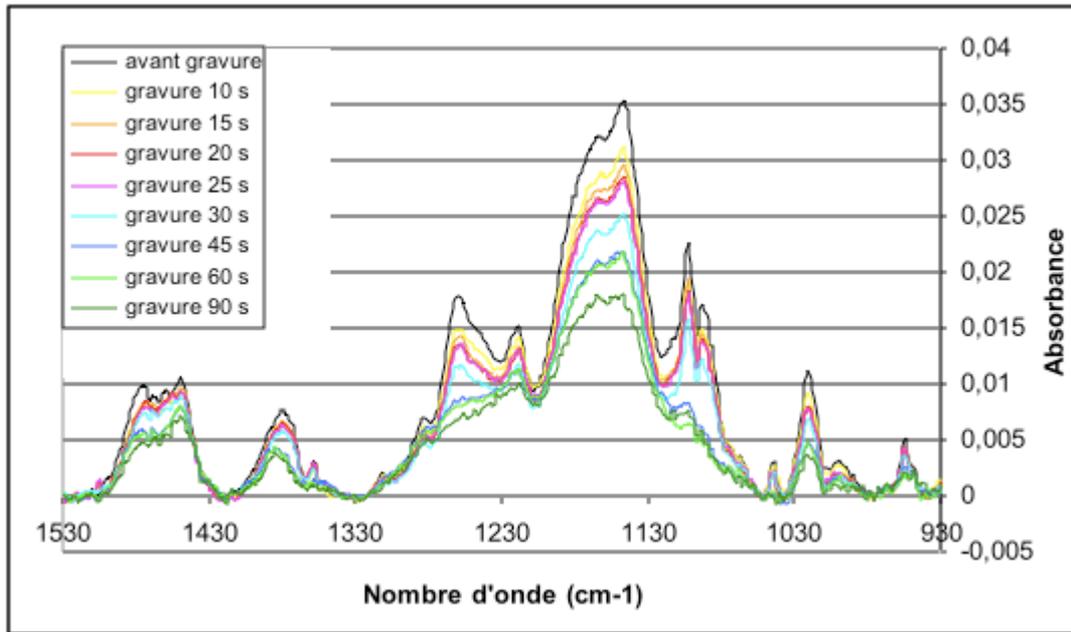


Figure V. 14 : Superposition des spectres FTIR du polymère A pour les huit temps de gravure, agrandissement de la région 930 à 1530 cm^{-1}

L'évolution de la hauteur des pics d'absorbance de certaines des principales fonctions caractéristiques récapitulées dans le tableau V.1 est donnée sur la figure V.15. Les barres d'erreurs ont été mesurées pour chaque pic en répétant la mesure 10 fois et correspondent à l'erreur lors de la mesure.

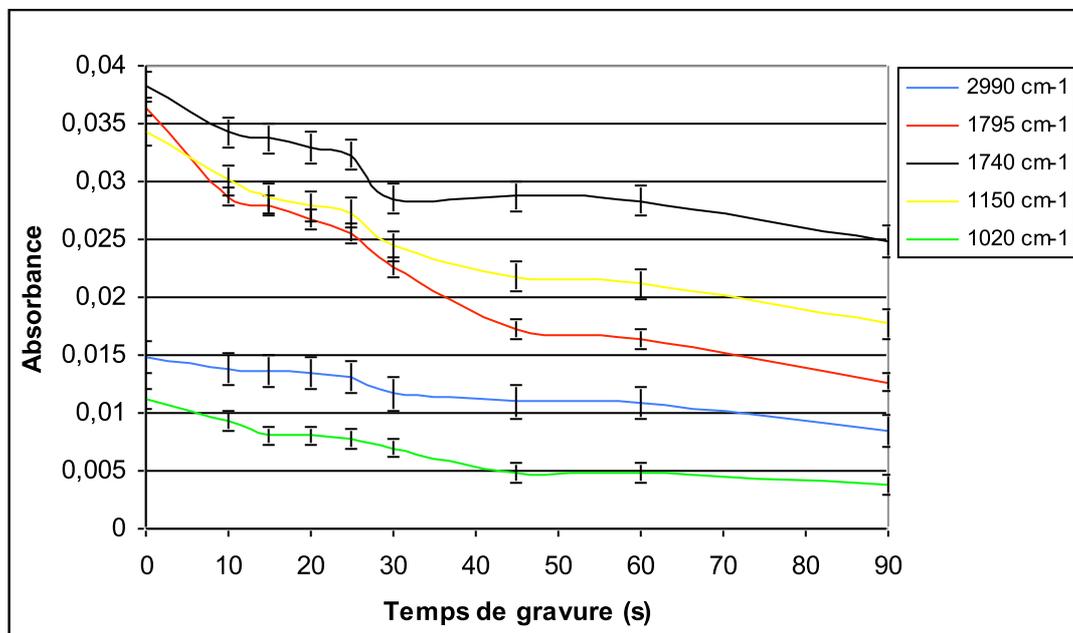


Figure V. 15 : Hauteur des principaux pics caractéristiques d'absorbance mesurée par FTIR du polymère A pour les huit temps de gravure

On remarque immédiatement une similitude entre la progression des modifications chimiques lors de la gravure et la vitesse de gravure de nouveau, deux régimes successifs apparaissent avec une transition aux alentours de 35 s de gravure. On peut cependant noter une différence entre les pics correspondants aux liaisons CH₂ et CH₃ de la chaîne principale (1450 et 1380 cm⁻¹) et les liaisons C=O et C–O–C (1795, 1740, 1150 et 1020 cm⁻¹) : pour les liaisons C–H de la chaîne principale, il existe deux paliers de dégradation au cours du temps, alors que pour les liaisons C–O la dégradation est progressive tout au long de la gravure. Ceci confirme, a posteriori, que pour les résines 193 nm, la résistance à la gravure ne provient pas de la chaîne principale. En effet, on s'attendrait dans ce cas à avoir un profil de vitesse de gravure comportant également deux paliers.

Il est remarquable que, lors de cette étude de gravure du polymère A, on ne détecte pas la modification des liaisons O–H du HAMA comme dans l'homopolymère : on constate principalement le décalage du pic initial de ces liaisons vers les plus faibles nombres d'ondes.

Nous pouvons ajouter que la destruction des fonctions esters est progressive durant la gravure, bien qu'elle soit plus importante durant les 30 premières secondes. L'hypothèse d'une modification surfacique progressive a alors été émise, mais a été immédiatement réfutée par les analyses TGA réalisées après 30 s de gravure dans le chapitre III. En considérant deux couches distinctes de polymère, l'une modifiée et l'autre non encore touchée par la gravure, les thermogrammes TGA devraient présenter deux pics de déprotection thermique : un premier, correspondant aux groupements protecteurs non touchés par la gravure, identique à celui avant gravure, ainsi qu'un second pic, correspondant aux groupements scindés de la matrice. La technique de préparation de l'échantillon pour l'analyse TGA implique le retrait de la totalité de l'épaisseur de résine : si deux couches distinctes sont présentes, les deux seront analysées simultanément. La perte de masse progressive, comme observée sur la figure III.25, à une température inférieure à la déprotection thermique avant gravure, indique une modification dans la masse de l'ensemble de la couche de résine. En outre, après vérification, le mélange d'un échantillon de résine avant et après gravure présente bien les deux pics de déprotection thermique. Les spectres FTIR réalisés à différents stades de la gravure indiquent cependant qu'une partie des fonctions esters reste intacte tout au long de l'exposition au plasma, même lorsque l'épaisseur résiduelle devient très faible. Plusieurs réponses peuvent être apportées au fait que l'on n'observe pas le pic de déprotection de ces groupements à la même température que pour le polymère avant gravure : premièrement, la déprotection partielle de la résine modifie la Tg du terpolymère, comme nous l'avons déjà signalé dans le chapitre IV (cf. figure IV.30) et, deuxièmement, la déprotection de la résine crée du volume libre qui change également sa densité. Les températures auxquelles les groupements peuvent être dégazés sont donc modifiées et ne correspondent plus aux températures mesurées avant gravure.

Parmi les groupements protecteurs, le plus rapidement touché est la lactone mais le groupement résistant à la gravure est également très atteint. Il n'y a pas d'indice clair pour pouvoir déterminer le comportement du troisième monomère lorsqu'il est soumis au plasma.

V.1.2.3. Rugosité de surface

Contrairement à la vitesse de gravure dynamique, la rugosité mesurée en fonction du temps n'est pas biaisée par un éventuel changement de densité de la résine causée par le dégazage. La mesure de l'état de surface est directe et représente réellement les éventuels défauts de la résine qui engendrent de la rugosité de ligne dans le substrat lors du transfert des motifs.

La rugosité de surface générée par l'étape de gravure en fonction du temps pour le polymère A est donnée sur la figure V.16.

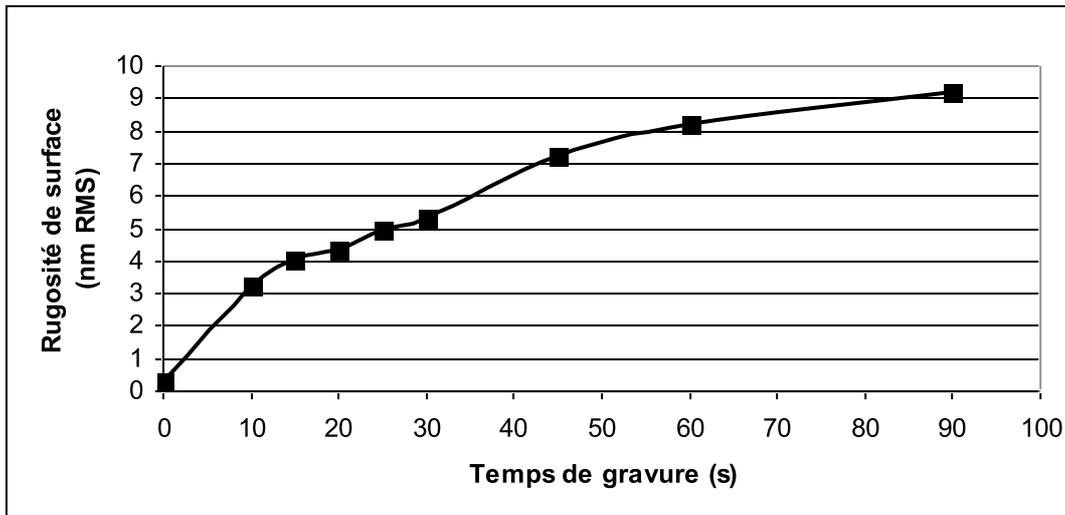
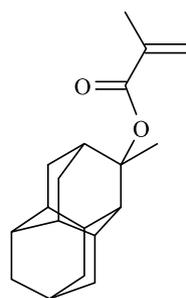


Figure V.16 : Rugosité de surface du polymère A en fonction du temps pour une gravure oxyde

Comme nous l'avons vu dans le chapitre IV, le polymère A n'est pas celui qui possède la rugosité de surface la plus faible parmi les deux résines acryliques modèles étudiées. Cette rugosité est corrélée avec la taille du groupement protecteur résistant à la gravure, plus grand dans le cas du polymère A. En considérant le suivi de la rugosité de surface au cours de la gravure plasma, on remarque que l'on retrouve à nouveau un comportement différent entre les 30 premières secondes de gravure et les temps plus longs. Dans un premier temps, la rugosité augmente assez fortement pendant les 10 premières secondes, commence à décélérer jusqu'à 20 s avant de poursuivre une croissance plus douce pour finalement atteindre un palier. On se rend donc compte qu'avec la réduction des temps de gravure nécessaires pour le transfert des motifs le problème de la rugosité va diminuer. Dans ce cas, il devient à nouveau intéressant de favoriser l'amélioration de la résistance à la gravure en incorporant des groupements protecteurs riches en cycles carbonés non saturés et donc volumineux. De plus, le développement fait dernièrement dans le domaine des groupements protecteurs résistants à la gravure traduit cette tendance, avec l'introduction du diamantane (figure V.17) comme possible successeur à l'adamantyle et à l'isobornyle (cf. tableau II.3) [11]. Il faut cependant prendre en compte que l'augmentation de l'encombrement des groupements risque de dégrader les qualités lithographiques et la rugosité de surface après gravure des résines.

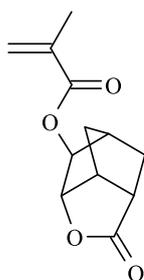


MDiMA

3-méthyl-3-diamantyl méthacrylate

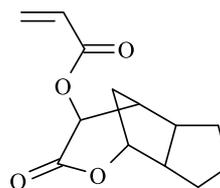
Figure V.17 : Formule du MDiMA

Les travaux poursuivis pour l'amélioration des lactones suivent un schéma similaire : l'introduction d'une fonction lactone dans des groupements polycycliques saturés permet d'augmenter la résistance à la gravure du polymère dans lequel il est intégré [12, 13]. Deux exemples de "lactone cage" sont donnés sur la figure V.18.



MAHNCL

**5-méthacryloyloxy-6-hydroxynorbornane-
2-carboxylique 6-lactone**



AOTCU

**2-acryloylméthyl-3-oxa-4-oxotricyclo[5.3.1.0.1^{6,10}]
undécane**

Figure V.18 : Formules de deux lactones cage : le MAHNCL et le AOTCU

Cette étude cinétique a permis de découvrir que la dégradation du groupement résistant à la gravure et celle de la lactone sont corrélées à la vitesse de gravure et à la rugosité de surface générée. Nous avons également pu conclure que, pour caractériser les performances d'une résine destinée aux nœuds technologiques à venir, il fallait non seulement s'intéresser à la vitesse de gravure totale, mais également à son évolution au cours de cette étape. La rugosité générée par la gravure apparaît alors comme un facteur dont l'impact va diminuer simultanément avec la réduction des temps de traitement nécessaires au transfert des motifs.

V.2. Etude cinétique de la gravure d'une résine négative

La résine négative choisie pour cette étude est la version la plus avancée du dernier fabricant à encore poursuivre le développement de cette tonalité de résine. La RN₁₀ est issue du développement de la RN₇ mais sa formule chimique ainsi que la nature de l'agent réticulant ne sont pas connues. On peut cependant affirmer qu'il s'agit d'une polyoléfine cyclique avec une grande teneur en fluor : sa composition atomique est de 37,1 % de carbone, 14 % d'oxygène, 3,8 % d'hydrogène et 45,1 % de fluor. Sa formule doit ressembler à celle de la résine RN₁ (cf. figure III.3) : elle ne possède ni de groupement partant résistant à la gravure, ni de groupement lactone et, par conséquent, elle ne doit pas posséder les mêmes faiblesses que le polymère A durant la gravure. L'utilisation d'un ou de plusieurs agents réticulants implique par contre qu'il existe quand même des liaisons C–O–C dans la résine lorsqu'elle a été exposée et recuite. Ces liaisons ayant montré une faiblesse dans le cas des résines positives, il est très probable que l'on retrouve ces dégradations dans le cas des résines négatives. Celles-ci ne devraient cependant pas avoir le même impact que pour les résines positives. Pour cette étude, la résine a dû être exposée en plein champ, recuite et développée pour qu'elle soit réticulée lors du traitement par le plasma. Elle a été ensuite gravée à six temps différents : 10, 15, 20, 25, 30 et 40 s puis analysée par spectroscopie FTIR, par AFM, et la perte d'épaisseur a été déterminée par réflectométrie.

V.2.1. Evolution du spectre FTIR lors de la gravure de la résine RN₁₀

Les spectres FTIR de la résine mesurés après chaque temps de gravure (figures V.19), normalisés par rapport à l'épaisseur, et en particulier les agrandissements des régions concernant les liaisons C–H et C–O, montrent les modifications de la matrice polymère réticulée. Notons tout d'abord que les spectres de cette résine sont très différents de ceux de la version précédente, la RN₇ (cf. figure III.36). On ne retrouve plus le pic caractéristique des fonctions acides carboxyliques à 1740 cm⁻¹. Le pic étalé à 3450 cm⁻¹, dû aux liaisons O–H nécessaires à la réticulation de la résine, est très affaibli et, parmi les pics caractéristiques des liaisons C–O–C autour de 1150 cm⁻¹, seuls les pics à 1215 et 1100 cm⁻¹ sont présents. Malheureusement, ne connaissant pas la formule chimique de la résine, ces deux derniers pics ne sont pas attribués exactement. Nous pouvons néanmoins supposer que le pic à 1215 cm⁻¹, qui diminue durant la gravure, correspond aux liaisons C–O–C responsables de la réticulation.

Le pic à 1100 cm⁻¹, dont l'intensité augmente au cours du temps, est probablement dû à la formation de nouvelles fonctions alcools. Il est également possible que ce pic corresponde à la création de nouvelles liaisons C–O–C à partir des espèces radicalaires produites lors de la gravure. La redéposition de matière organique fluorée étant en équilibre avec le retrait de matière par la gravure, il est peu probable que ce phénomène soit responsable de l'augmentation continue du signal à 1100 cm⁻¹ durant la totalité de l'étape de gravure.

Les agrandissements des zones avec les fonctions chimiques caractéristiques de la résine sont donnés sur les figures V.20 et V.21.

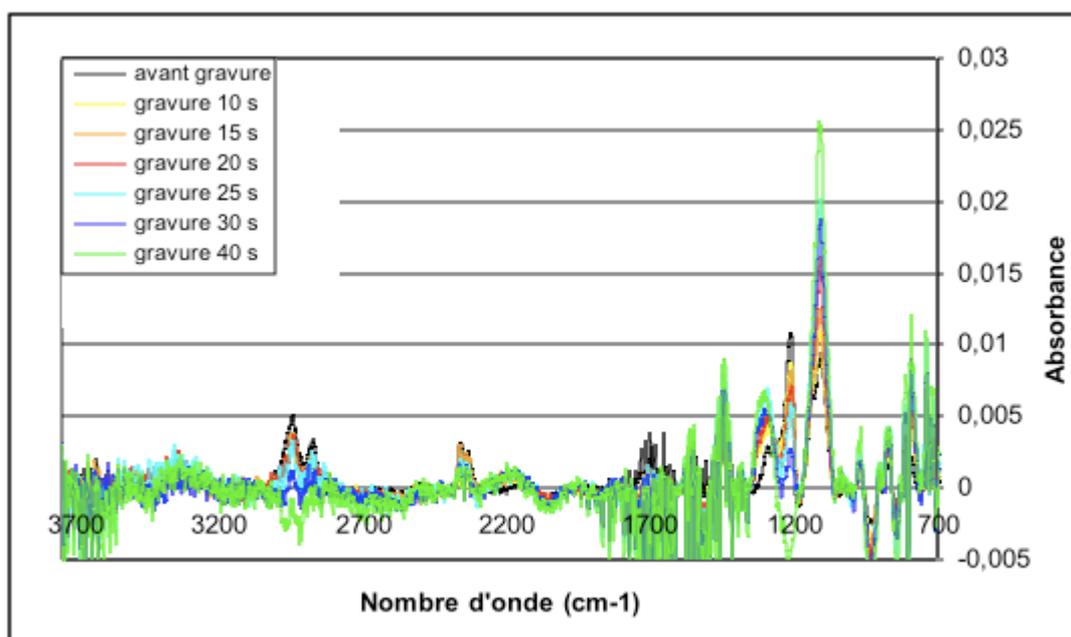


Figure V. 19 : Superposition des spectres FTIR de la résine RN₁₀ pour les six temps de gravure

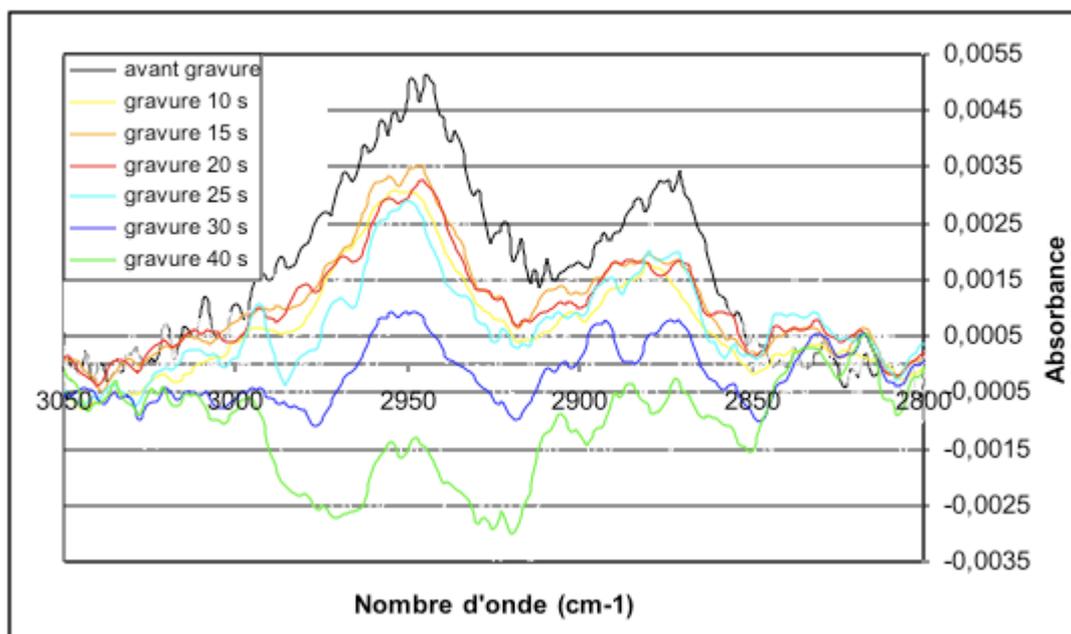


Figure V. 20 : Superposition des spectres FTIR de la résine RN₁₀ pour les six temps de gravure, agrandissement de la région 2800 à 3050 cm⁻¹

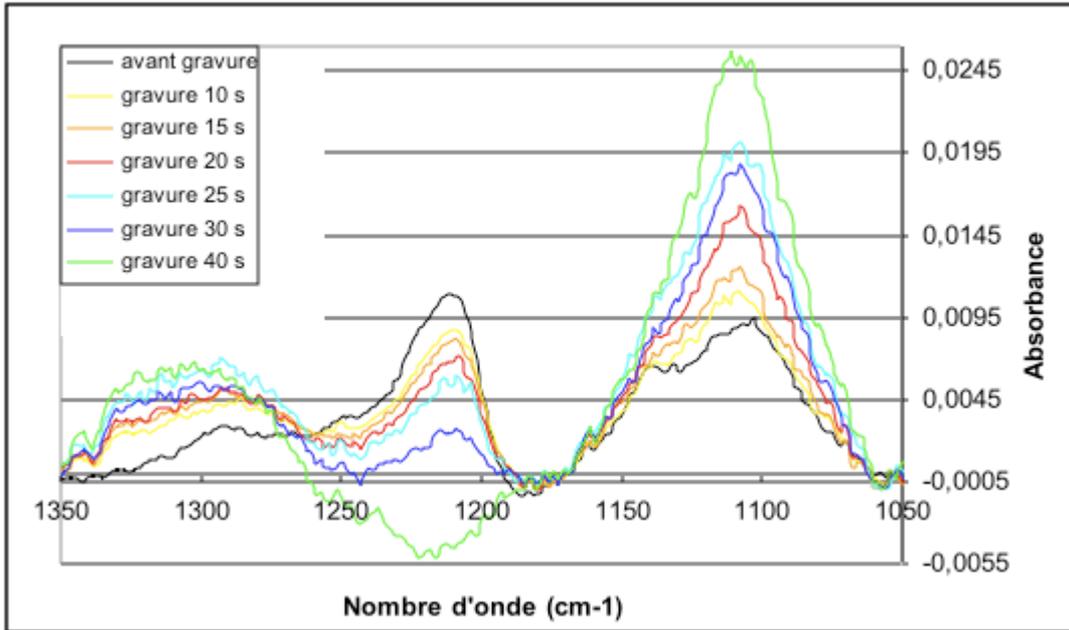


Figure V. 21 : Superposition des spectres FTIR de la résine RN₁₀ pour les six temps de gravure, agrandissement de la région 1050 à 1350 cm⁻¹

Lorsque l'on considère l'évolution des pics à 2950, 2870 et 1215 cm⁻¹, on s'aperçoit que la diminution de l'absorbance se fait en deux étapes : après une diminution importante au cours des 10 premières secondes, le signal s'affaiblit lentement jusqu'à 25 s de gravure avant de diminuer rapidement pour les deux derniers temps utilisés.

V.2.2. Vitesse de gravure dynamique de la résine RN₁₀

La vitesse de gravure en fonction du temps est donnée sur la figure V.22.

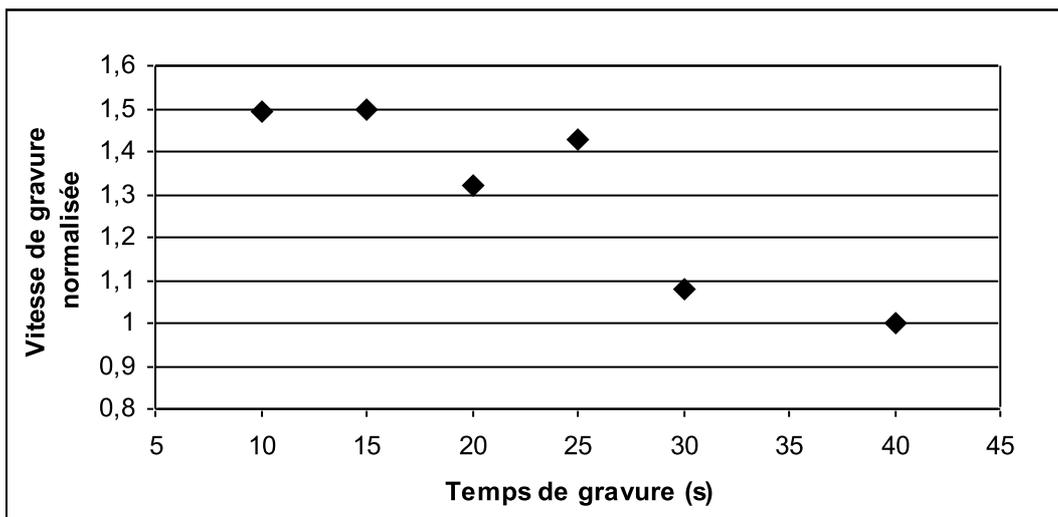


Figure V.22 : Vitesse de gravure de la résine RN₁₀ en fonction du temps pour une gravure oxyde

En se basant sur la courbe, nous pouvons supposer, comme dans le cas de la résine positive, que la vitesse diminue linéairement au cours des premières secondes. En effet, la résine perd progressivement de l'oxygène lors de la destruction de points de réticulation ce qui améliore sa résistance à la gravure. Dans ces conditions, une compaction de la couche de résine n'est pas exclue mais elle est moins marquée que pour la résine positive, pour laquelle du volume libre est généré lors du dégazage des groupements protecteurs.

Nous pouvons aussi remarquer que cette version de la résine possède une résistance à la gravure améliorée par rapport à la résine RN₇ testée dans le chapitre III pour un temps de gravure de 30 s. L'épaisseur plus faible de la nouvelle version, nécessaire pour garder un facteur de forme inférieur à deux lors de la lithographie des motifs de petite taille, ne permet pas de mesurer la résistance à la gravure pour un temps de 60 s.

V.2.3. Rugosité de surface dynamique de la résine RN₁₀

La résine négative RN₁₀ possède l'avantage d'être basée sur une polyoléfine cyclique : ce polymère est connu pour sa meilleure rugosité de surface induite par les traitements plasma [14].

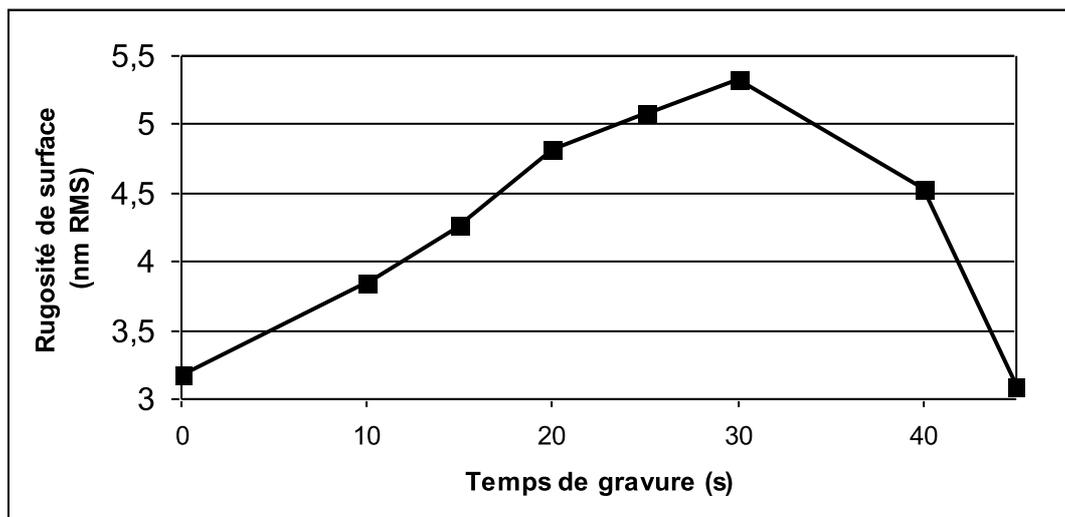


Figure V.23 : Rugosité de surface de la résine RN₁₀ en fonction du temps pour une gravure oxyde

La rugosité induite par le plasma (figure V.23) augmente avec une pente constante pendant les 30 premières secondes de gravure. La valeur de rugosité initiale est élevée car pour cette étude la plaque a été développée après exposition. Le maximum de la courbe étant atteint, la rugosité de surface baisse pour 40 s. Afin de vérifier que cette baisse n'est pas seulement un ralentissement, la rugosité a été mesurée pour 45 s de gravure : elle confirme cette tendance à la diminution, que seule une restructuration de la surface peut expliquer.

Malgré la rugosité initiale élevée, la résine RN₁₀ a une rugosité après gravure comparable à celle de la résine modèle.

V.3. Capacités lithographiques des résines négatives

Depuis l'apparition des problèmes de gonflement dans le développeur des motifs de taille inférieure à 1 μm [15], les résines négatives ont gardé un retard en terme de développement sur la tonalité positive. Limitées aussi bien en termes de résolution et dans leur utilisation pour réaliser des contacts, les fabricants ont préféré pousser l'amélioration des résines positives, moins sujettes à la génération d'agrégats non solubles dans le développeur.

Avec le regain d'intérêt pour les résines négatives en 2003 [16, 17], les capacités lithographiques de certaines résines négatives ont été à nouveau testées [18].

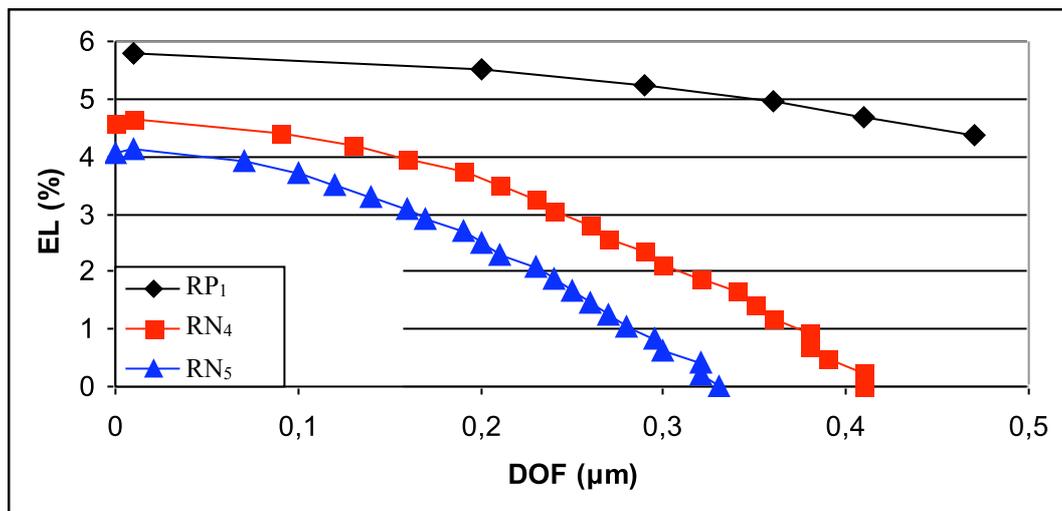


Figure V.24 : Fenêtre de procédé pour des lignes denses de 100 nm pour les résines RN₄ et RN₅, comparées à la résine de référence RP₁

Les deux résines négatives RN₄ et RN₅, basées sur des polymères acryliques, ne possèdent pas une fenêtre de procédé (figure V.24) suffisante pour être utilisées à l'échelle industrielle. En effet, la DOF dont on dispose est comparable à celle qui est acceptable pour le nœud technologique 65 nm : environ 0,3 μm .

De plus, les lignes obtenues pour ces deux résines négatives sont de moins bonne qualité que celles de la résine de référence (figure V.25): les profils sont plus arrondis, possèdent de la LER et de la LWR et les profils présentent des pieds en fond de ligne ("footing").

L'outil d'exposition utilisé pour les lithographies classiques est un scanner ASML / 1100, directement interfacé avec la piste d'étalage et de développement pour éviter les temps d'attente entre les différentes étapes.

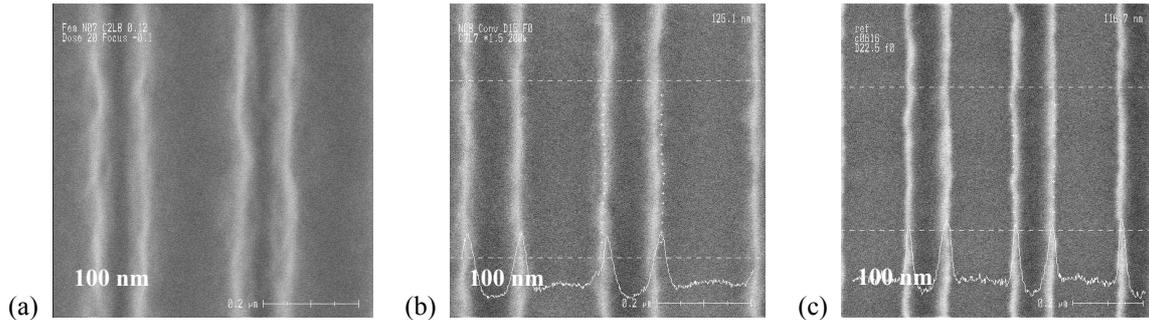


Figure V.25 : Images MEB des lignes de 100 nm pour : la RN₄ (pas relâché) (a), la RN₅ (pas relâché) (b), comparées à la résine de référence RP₁ (lignes denses) (c)

Dans un premier temps, nous avons donc continué l'évaluation des nouvelles résines à base de polyoléfines cycliques avec l'outil de lithographie disponible en production.

V.3.1. Lithographies avec un outil de production classique

V.3.1.1. Lithographies avec un masque binaire

La résine RN₁ a donc été évaluée en utilisant un masque binaire destiné à la R&D. Ce dernier ne possède donc pas de motifs d'OPC pour améliorer la résolution. Dans le cas de la résine négative, ceci est un avantage car le masque a été développé pour des résines positives : en utilisant une résine négative, on obtient alors l'image inverse du masque. Par conséquent, avec l'OPC on obtiendrait l'effet inverse de celui désiré, c'est-à-dire de déformer les motifs au lieu de les améliorer.

V.3.1.1.a. Lithographies avec une illumination conventionnelle

Avec une illumination conventionnelle (cf. chapitre I), la résolution limite qu'il est possible d'atteindre est de 130 nm en réseau dense. La figure V.26 présente l'image obtenue par MEB à la meilleure dose et au meilleur focus, c'est-à-dire à 14,5 mJ/cm² et avec une défocalisation de 0,2 μm. Le facteur de cohérence σ était alors de 0,6 pour une NA de 0,75. Les paramètres du procédé de résine étaient un couchage à 1500 RPM pour une épaisseur après recuit de 264 nm, un SB à 120 °C pendant 60 s, un PEB à 120 °C pendant 60 s suivi d'un développement standard, c'est-à-dire pendant 60 s dans du TMAH à 2,38 %, après exposition. L'utilisation d'un BARC s'avérant nécessaire, nous avons choisi le BARC standard à 82 nm qui nécessite un recuit de réticulation à 215 °C pendant 90 s avant le couchage de la résine.

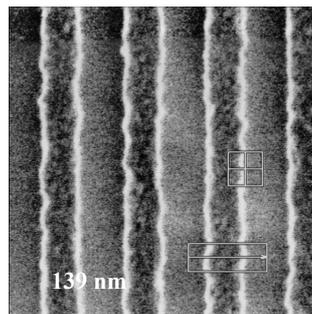


Figure V.26 : Image MEB des lignes denses de 139 nm pour les résines RN₁ pour une illumination conventionnelle

Dans ces conditions, la dimension des lignes mesurées est de 139 nm, pour des lignes denses de 130 nm visées. La DOF est inférieure à $0,2 \mu\text{m}$ et la latitude en dose (“exposure latitude” ou EL) inférieure à 1 mJ soit moins de 7 %. Pour comparaison, la résine RP₁, choisie comme référence pour le niveau grilles 120 nm, a une DOF supérieure à $0,7 \text{ mm}$ et une EL d'environ 3 mJ/cm^2 , soit 12,8 %, pour des dimensions de lignes denses de 120 nm.

Les résines RN₈ et RN₃ ont également été testées avec cette configuration de l'outil de lithographie. La résine de RN₈ n'a pas résolu les lignes de 130 nm. La résine RN₃ par contre, a pu imprimer les motifs. Les paramètres de procédé étaient : le procédé BARC standard, une épaisseur de 178 nm à 3000 RPM de RN₃, un SB à $120 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 60 s, suivi d'un PEB à $120 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 60 s et d'un développement standard après exposition. Les images MEB au meilleur focus (figure V.27) montrent qu'il n'y a pas de nette amélioration par rapport à la génération précédente de résine. Les lignes sont imprimées à 129 nm avec une EL de moins de 7 % soit moins de 1 mJ/cm^2 pour une dose de 14 mJ/cm^2 , et une DOF nulle.

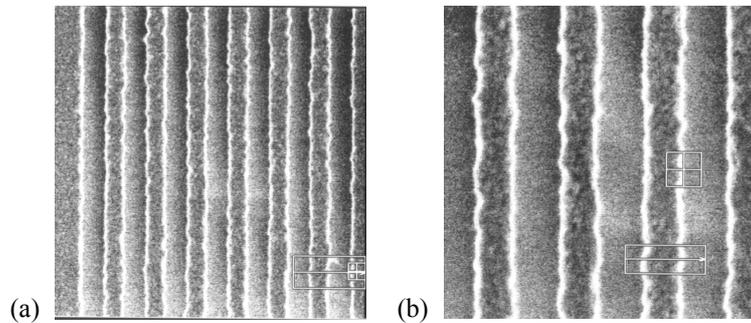


Figure V.27 : Images MEB des lignes denses de 129 nm pour les résines RN₃ pour une illumination conventionnelle : champ de vue (a) de $2 \mu\text{m}$ et (b) de $1 \mu\text{m}$

V.3.1.1.b. Lithographies avec une illumination annulaire

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, l'illumination annulaire peut améliorer la résolution lors de la lithographie. Les paramètres de l'appareil étaient : une NA de 0,75 avec un σ de 0,89 pour l'extérieur et de 0,6 pour l'intérieur. Seules les lignes de 130 nm avec un pas relaxé de 300 nm ont pu être imprimées (figure V.28).

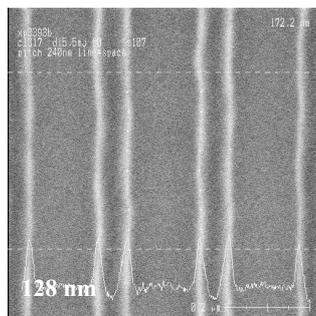


Figure V.28 : Image MEB des lignes denses de 128 nm pour les résines RN₁ pour une illumination annulaire

L'illumination annulaire ayant permis d'améliorer la rugosité de ligne mais pas la résolution, nous avons cherché à obtenir des motifs de taille plus réduite par d'autres techniques.

V.3.1.2. Lithographies avec un masque PSM

Ne disposant pas de masque PSM de tonalité négative dédié à la R&D, les lithographies ont été réalisées par les fabricants avec leurs propres outils lithographiques.

Pour tester la résine RN₃, les paramètres de l'outil d'exposition, qui était également un ASML 1100, étaient : une NA de 0,75, une illumination annulaire avec $\sigma = 0,89/0,6$ et un masque PSM avec une transparence partielle de 6 %. Les conditions de procédé résines étaient identiques à celles que nous avons utilisées mis à part deux paramètres : l'épaisseur de résine était de 200 nm et le BARC employé un BARC 193 nm à 80 nm d'épaisseur.

La limite de résolution de cette résine en utilisant un masque PSM pour des lignes denses est de 90 nm (figure V.29). A cette dimension, l'EL est de 9 % pour une DOF de 0,2 μm .

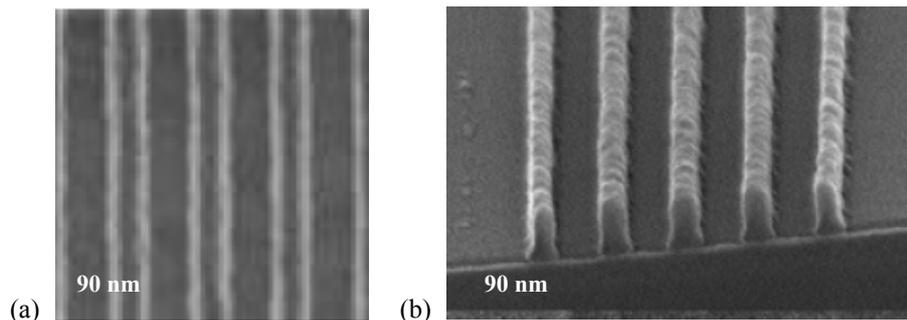


Figure V.29 : Images MEB (a) et en coupe MEB (b) des lignes denses de 90 nm pour la résine RN₃ pour une illumination annulaire et un masque PSM [19]

Les résines RN₈, RN₉ et RN₁₀ ont également été exposées par le fabricant. Dans un premier temps, les paramètres de leur outil d'exposition, un Nikon S306 étaient : une NA de 0,78, une illumination annulaire avec $\sigma = 0,75/0,7$ et un masque PSM avec une transparence partielle de 6 %. Les conditions de procédé résines étaient : du BARC 193 nm à 31 nm, 200 nm de RN₈ un SB à 80 °C pendant 60 s, suivi d'un PEB à 100 °C pendant 60 s et d'un développement standard après exposition. La résolution limite a été testée pour la résine RN₈ et elle était alors de 100 nm pour des lignes denses (figure V.30). L'EL obtenue était de 5 % avec une DOF de 0,3 μm .

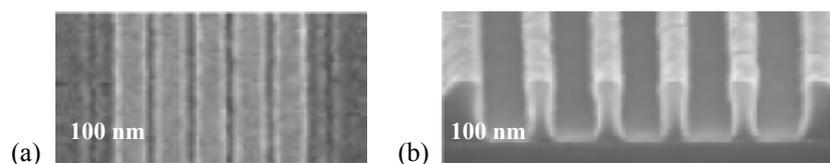


Figure V.30 : Images MEB (a) et en coupe MEB (b) des lignes denses de 100 nm pour la résine RN₈ pour une illumination annulaire et un masque PSM [20]

Les résines RN₈, RN₉ et RN₁₀ ont alors été testées en changeant l'illumination : l'utilisation d'une illumination dipolaire avec une NA de 0,78 favorise l'obtention de lignes. Les trois résines ont alors été comparées pour une épaisseur de 160 nm avec 31 nm de BARC dans les conditions mentionnées précédemment (figure V.31).

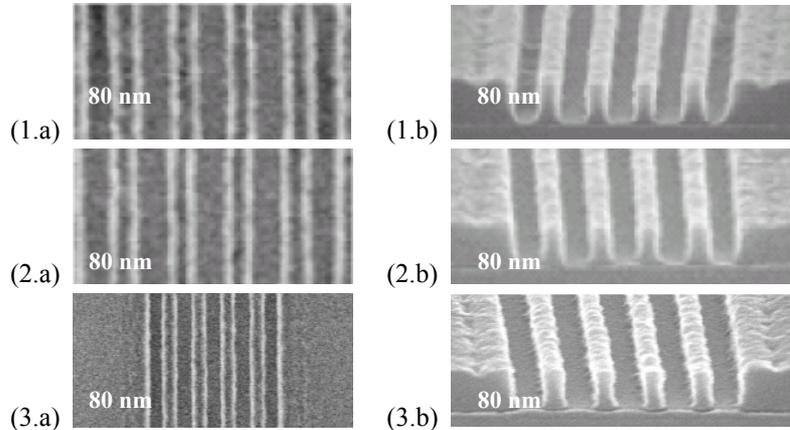


Figure V.31 : Images MEB (a) et en coupe MEB (b) des lignes denses de 80 nm pour la résine RN₈ (1), RN₉ (2) et RN₁₀ (3) pour une illumination dipolaire et un masque PSM [21]

Les trois résines sont capables de résoudre les lignes denses de 80 nm mais avec une EL de moins de 3 % et une DOF nulle, sauf pour la RN₁₀ pour laquelle celle-ci est de 0,2 µm.

Dans les mêmes conditions d'illumination et de procédé, la résolution de la dernière version de la résine négative a été capable de résoudre des lignes de 60 nm (figure V.32), en perdant toute latitude en dose et de profondeur de champ.

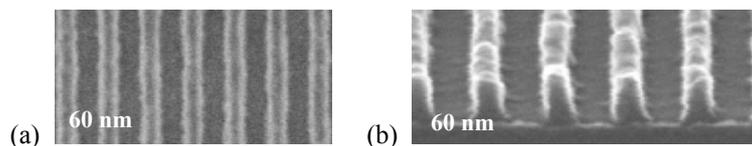


Figure V.32 : Images MEB (a) et en coupe MEB (b) des lignes denses de 60 nm pour la résine RN₁₀ pour une illumination dipolaire et un masque PSM [22]

Quel que soit l'échantillon testé, on remarque toujours la même faiblesse de cette tonalité de résine : elles ont toutes un problème d'arrondissement de haut de résine ainsi que du "footing". Ces deux points sont des obstacles à leur introduction dans le milieu industriel.

V.3.2. Evaluation des résolutions ultimes avec un interféromètre

L'interféromètre est l'outil le plus puissant dont on puisse disposer pour évaluer la résolution ultime d'une résine 193 nm. En effet, il permet d'obtenir des franges d'interférences avec un très bon contraste sur une grande surface [23]. Le montage interférométrique utilisé dans ce travail est similaire à celui de Yen [24]. L'ouverture numérique de l'appareil est fonction du pas des réseaux utilisés pour diffracter la lumière. Ces derniers sont facilement échangeables et peuvent également servir pour de la

lithographie par immersion : en cas de contamination du réseau par des espèces polluantes qui auraient été transférées dans le liquide d'immersion, il suffit de remplacer le dernier réseau du montage.

En se basant sur la figure I.32, le CD des motifs de résine obtenus s'exprime selon l'équation V.1 [25]. Le facteur 4 entre le pas du réseau et la taille des motifs facilite leur fabrication.

$$CD = \frac{P}{4}, \quad \frac{1}{P} = \frac{2}{P_2} - \frac{1}{P_1} \quad \text{Equation V.1}$$

avec P_1 et P_2 les pas respectifs du premier et du second réseau
et P le pas équivalent des deux niveaux de réseau additionnés.

V.3.2.1. Lithographie à sec

Les premiers tests de lithographie sur l'interféromètre ont été réalisés à sec. Pour avoir un point de comparaison, des lignes denses de 150 nm (NA=0,64) et de 105 nm (NA=0,92) ont été réalisées avec la résine de référence pour le nœud 65 nm, la RP₃ (figure V.33).

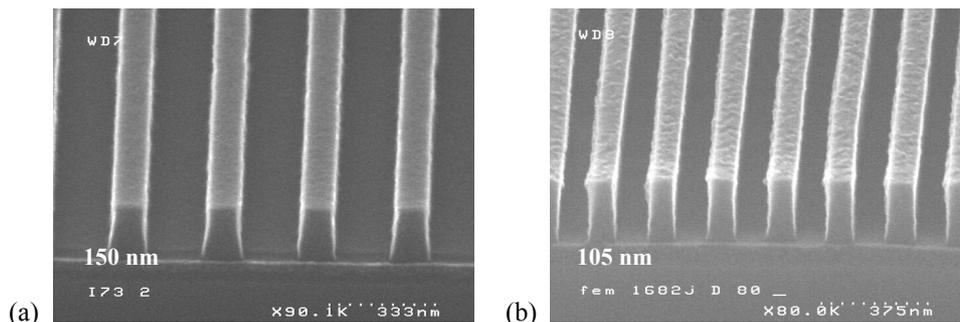


Figure V.33 : Images en coupe MEB des lignes denses de 150 nm (a) et de 105 nm (b) pour la résine RP₃, obtenues par lithographie interférométrique à sec

Les motifs sont rectangulaires avec une pente latérale de motifs faible. On peut seulement noter une légère contamination de la surface de résine lors de la lithographie des motifs de 105 nm, caractérisée par un “T topping” peu prononcé. Les conditions de propreté de la salle dans laquelle les expositions ont été faites n'étant pas contrôlées, il peut exister un risque de contamination par des amines de la surface des résines. Celle-ci inhibe partiellement la réaction d'amplification chimique et il existe une légère dérive du dimensionnel au sommet des motifs.

La résine négative RN₁₀ a été testée par lithographie à sec. D'après les tests effectués chez les fabricants, c'est en effet la résine qui possède les meilleures capacités lithographiques. Les images obtenues par MEB (figure V.34) permettent de comparer les capacités de la résine à produire des lignes de 105 nm à celles de la résine positive : les motifs sont à nouveau arrondis en surface, indiquant une réticulation non suffisante ou une contamination de la surface. En effet, dans ce dernier cas, le blocage de l'amplification chimique empêche la réticulation en surface et le polymère en surface de motif est dissout durant le développement. Les motifs ne présentent par contre peu ou pas de “footing” et il n'y a pas de résidu non soluble ni de pontage entre les motifs.

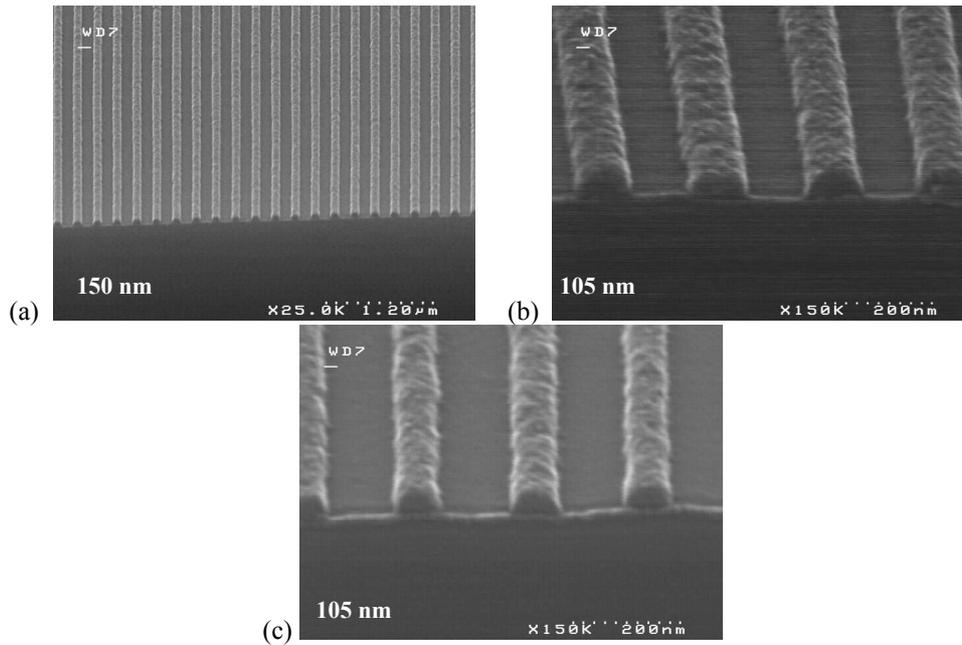


Figure V.34 : Images en coupe MEB des lignes denses de 105 nm pour la résine RN₁₀, obtenues par lithographie interférométrique à sec, à faible (a) et fort grossissement (b) et (c)

La courbe de contraste de cette résine a alors été déterminée pour vérifier l'épaisseur résiduelle théorique après exposition (figure V.35).

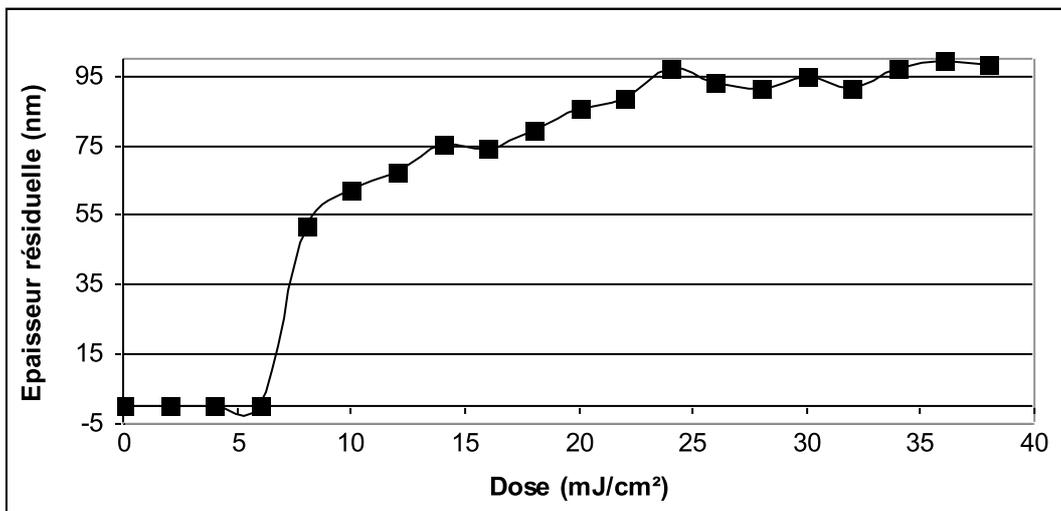


Figure V.35 : Courbe de contraste de la résine RN₁₀

Cette courbe confirme une perte d'épaisseur de l'ordre de 65 nm de résine lors du développement après exposition. Cette érosion de la surface n'est pas due à la contamination basique car l'étalement, les recuits, l'exposition et le développement ont été réalisés sur une piste et un scanner interfacés et donc sous atmosphère contrôlée. En modifiant les conditions de PEB de 80 °C pendant 60 s à 100°C pendant 60 s, il est possible de réduire légèrement la perte d'épaisseur mais au détriment de la longueur de diffusion de l'acide.

Nous avons ensuite procédé à la réalisation de lignes de 50 nm denses avec cette même résine, en gardant les conditions initiales de procédé (figure V.36). Pour cette dimension nous avons atteint la limite de résolution de la résine. En effet, l'image MEB vue de dessus (figure V.36.a) indique bien que l'on a imprimé des lignes, mais la vue en coupe (figure V.36.b) montre qu'elles ne sont pas ouvertes.

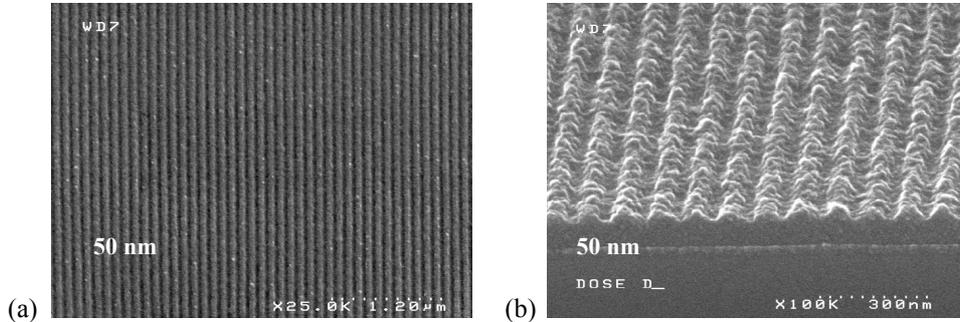


Figure V.36 : Images MEB des lignes denses de 50 nm pour la résine RN₁₀, obtenues par lithographie interférométrique à sec, à faible (a) et fort grossissement en coupe (b)

La résine RN₃ n'a pas pu résoudre les lignes de 50 nm en lithographie à sec.

V.3.2.2. Lithographie par immersion

La lithographie par immersion est le procédé de lithographie choisi pour la production de circuits intégrés pour le nœud 45 nm. L'utilisation d'un liquide entre la dernière optique de projection - ou dans le cas de l'interféromètre du dernier réseau - et de la résine permet d'augmenter l'ouverture numérique de manière artificielle.

La figure V.37 présente des lignes denses de 50 et 32 nm pour la résine positive de référence, obtenues par lithographie interférométrique par immersion en utilisant un top coat. Même à ces petites dimensions, la résine positive garde ses profils rectangulaires, nécessaires au bon transfert des motifs dans le substrat.

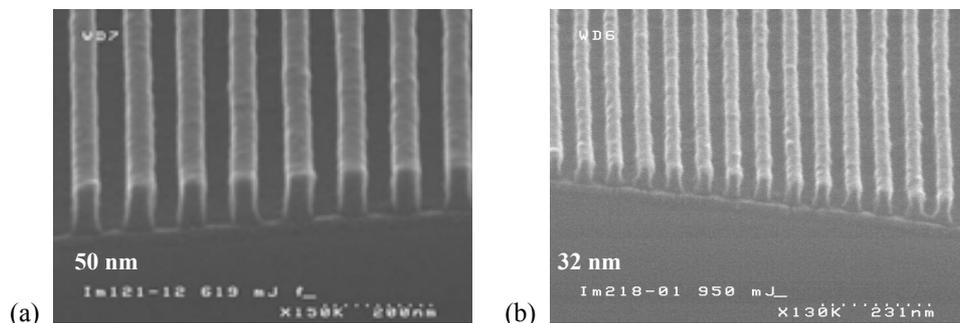


Figure V.37 : Images en coupe MEB des lignes denses de 50 nm (a) et de 32 nm (b) pour la résine RP₃ obtenues par lithographie interférométrique par immersion avec un top coat

Pour les premiers essais de lithographie par immersion nous ne disposions pas de top coat compatible avec des résines négatives. La contamination du dernier réseau par des composants des résines solubles dans l'eau n'étant pas un point critique, nous avons tout de même testé les capacités de la résine RN₈ à résoudre des lignes de 50 nm (figure V.38).

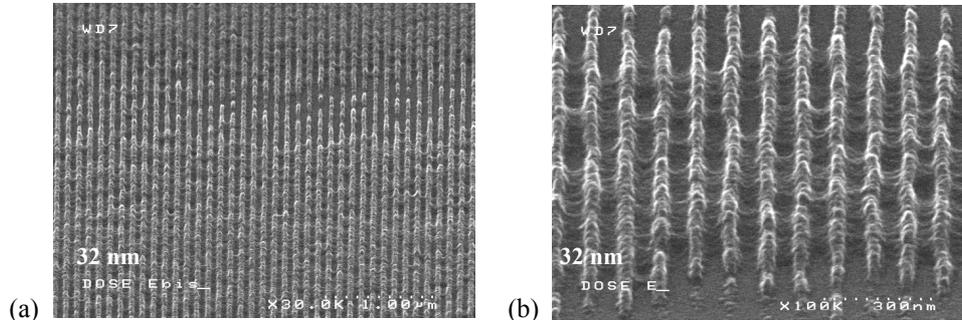


Figure V.38 : Images MEB des lignes denses de 50 nm pour la résine RN₈, obtenues par lithographie interférométrique par immersion, à faible (a) et fort grossissement (b) sans top coat

Sans couche protectrice de top coat, il existe de larges zones où aucun motif n'est imprimé. Dans le cas des résines positives, le seul composant essentiel à l'obtention d'une image et qui soit soluble dans l'eau est le PAG. Pour les résines négatives cependant, l'agent de réticulation est aussi susceptible de migrer dans la phase aqueuse empêchant ainsi l'obtention de motifs. Mise à part la perte d'épaisseur importante à certains endroits de la résine, on observe également le pontage des motifs qui rend la résine inutilisable comme masque pour l'étape de gravure.

Après que le fabricant ait fourni un top coat compatible avec ses résines, nous avons répété les expositions de lignes denses de 50 nm pour les résines RN₈ et RN₁₀. Sur la figure V.39, on observe l'amélioration de la lithographie avec une faible réduction des pontages mais les motifs ne sont pas satisfaisants.

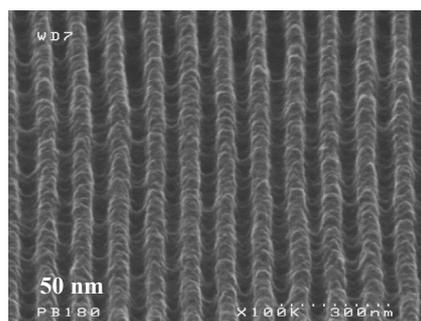


Figure V.39 : Image MEB des lignes denses de 50 nm pour la résine RN₁₀, obtenues par lithographie interférométrique par immersion avec top coat

L'amélioration avec l'utilisation d'un top coat est plus remarquable pour la résine RN₁₀ (figure V.40) : il n'y a plus de résidus entre les lignes et l'image est homogène sur une grande surface. Cependant, les lignes souffrent toujours d'une perte d'épaisseur et d'un arrondissement des motifs en surface.

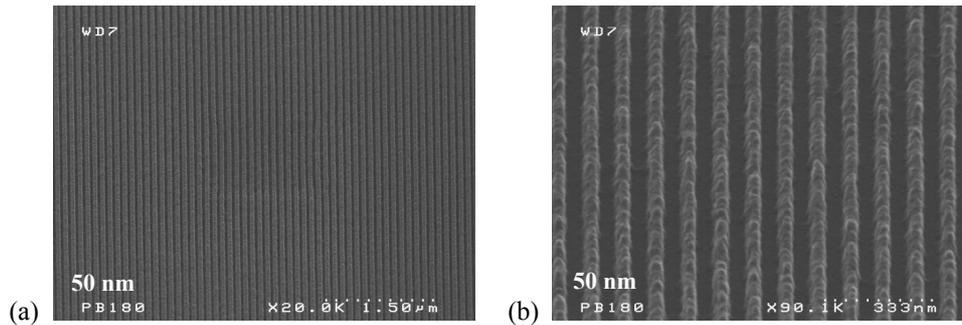


Figure V.40 : Images MEB des lignes denses de 50 nm pour la résine RN₁₀ à faible (a) et fort grossissement (b), obtenues par lithographie interférométrique par immersion avec top coat

L'évaluation de la résolution limite de cette résine a été poussée jusqu'à tester cette résine pour des lignes de 32 nm denses (figure V.41). La résine n'a pas été capable de reproduire les lignes denses de 32 nm : la limite de résolution a donc été atteinte.

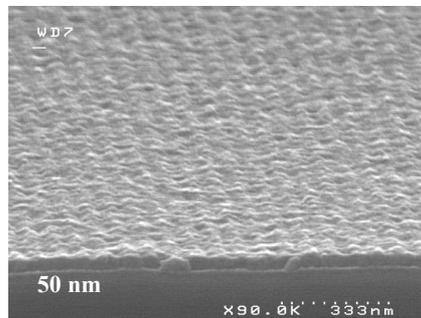


Figure V.41 : Image en coupe MEB des lignes denses de 32 nm pour la résine RN₁₀, obtenues par lithographie interférométrique par immersion avec top coat

Quel que soit l'outil d'évaluation utilisé et quel que soit l'échantillon testé, la lithographie des résines négatives se heurte aux mêmes problèmes :

- perte d'épaisseur lors de l'exposition ;
- arrondissement des motifs ;
- pontage et résidus entre les motifs.

Compte tenu de ces résultats, il est difficile d'envisager d'un point de vue lithographique l'introduction des résines négatives pour la réalisation de niveaux critiques nécessitant des motifs de très faible dimension. Cependant, pour des dimensions ou des pas relaxés, il est envisageable de changer la tonalité de la résine utilisée si un intérêt existe à changer la tonalité du masque.

Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons établi qu'une étude cinétique de la gravure était nécessaire afin de caractériser entièrement la résistance d'une résine lors d'une étape plasma. En effet, la vitesse de gravure pour des faibles temps n'est pas représentative des capacités globales de la résine à résister au plasma et les temps longs de gravure ne prennent pas en compte les éventuels changements d'état de la résine qui provoquent une modification de la densité ou de la rugosité de surface induite. Nous avons également constaté que la vitesse de gravure et la rugosité de surface étaient corrélées avec les modifications chimiques que l'on peut observer dans la résine lors de l'étape d'intégration. La synthèse et l'étude des homopolymères des constituants de la résine modèle a montré qu'une fonction était particulièrement touchée : la lactone. Ce groupement, riche en oxygène et donc nuisant à la résistance à la gravure, est rapidement détruit et dégazé de la matrice polymère. Ce phénomène est favorable à l'amélioration de la vitesse de gravure, contrairement à la destruction et au dégazage du groupement protecteur résistant à la gravure. Seul le troisième constituant de la résine, c'est-à-dire le HAMA, semble être stable et ne pas subir de modifications.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons procédé à l'évaluation lithographique des résines négatives disponibles par différents moyens lithographiques : en faisant appel à un masque binaire, à un masque PSM et à la lithographie interférométrique à sec et par immersion. Les résines ont toutes montré des faiblesses, dont les plus importantes sont l'arrondissement des motifs en surface et les défauts de pontages. Celles-ci rendent impossibles l'utilisation des résines pour la fabrication des niveaux critiques des circuits intégrés. La résine RN₁₀ a néanmoins été capable de reproduire des motifs denses de 50 nm.

Bibliographie Chapitre V

- [1] D. Perret *et al.*, “Resist Etching – Progress Report”, Rapport d'activité CEA Minatec, décembre 2005
- [2] C. Grant Willson, “Lactone Ring Opening during Development”, travaux non publiés, 2005
- [3] I. Takemoto *et al.*, “Tailored Glass Transition of ArF Resists for Resolution Enhancement at sub 50 nm Node”, J. Photopolym. Sci. Technol., vol. 18, n° 3, p. 399, 2005
- [4] S. Takeshi *et al.*, “Plasma Chemically Amplified Resist Compositions and Process for the Formation of Resist Patterns”, Brevet n° 6200725, United States Patent, 2001
- [5] T. Ogata *et al.*, “Resist Characteristics of Acryl Polymer with Methyl Acetal Protecting Group for 193 nm Lithography”, J. Photopolym. Sci. Technol., vol. 18, n° 3, p. 393, 2005
- [6] T. Ogata *et al.*, “Effects of Protecting Group on Resist Characteristics of Acryl Polymers for 193 nm Lithography”, J. Photopolym. Sci. Technol., vol. 18, n° 3, p. 483, 2005
- [7] A. Otake *et al.*, “Design and Development of Novel Monomers and Copolymers for 193 nm Lithography”, J. Photopolym. Sci. Technol. vol. 17, n° 4, p. 475, 2004
- [8] M. Shirai *et al.*, “Synthesis and Dissolution Properties of ArF Resists with Well Defined Structure”, J. Photopolym. Sci. Technol., vol. 18, n° 3, p. 389, 2005
- [9] T. Ogata *et al.*, “Thermolysis of Polymethacrylates for 193 nm Resist”, J. Photopolym. Sci. Technol., vol. 19, n° 6, p. 389, 2006
- [10] “Spectra Structure Correlation in the Mid- and Far- Infrared”, manuel d'utilisation Perkin Elmer
- [11] M. Padamanaban *et al.*, “Novel Diamantane Polymer Platform for Resist Applications”, J. Photopolym. Sci. Technol., vol. 20, n° 5, p. 719, 2007
- [12] Y. Kamon *et al.*, “Newly Developed Acrylic Copolymers for ArF Photoresists”, J. Photopolym. Sci. Technol., vol. 15, n° 4, p. 535, 2002
- [13] K. Maeda *et al.*, “Design and Characteristics of Acrylate Polymers with Alicyclic Lactone Group for ArF Resists”, J. Photopolym. Sci. Technol., vol. 19, n° 6, p. 699, 2006
- [14] Y. Bae *et al.*, “Mechanistic understanding of Post Etch Roughness in 193 nm Photoresists”, Proc. of SPIE, vol. 5039, p. 665, 2003
- [15] C. Willson, “Resist for Deep UV Lithography”, SPIE Professional Development Course SC103, février 2006
- [16] T. Hattori *et al.*, “Development of High Performance Negative Tone Resist for 193 nm Lithography”, Proc. of SPIE, vol. 5039, p. 175, 2003
- [17] N. Pugliano *et al.*, “Negative Tone 193 nm Photoresist”, Proc. of SPIE, vol. 5039, p. 698, 2003
- [18] R. Eleouet, “Maturity of Negative Tone Resists for 65 nm and 45 nm Requirements”, rapport de stage, avril à septembre 2004
- [19] “Technical data of New Negative RN₃”, Présentation à STMicroelectronics, avril 2005
- [20] “ArF Negative Resist RN₈”, Présentation à STMicroelectronics, mai 2005

- [21] “ArF Negative Tone Resist”, Présentation à STMicroelectronics, mai 2006
- [22] “RN₁₀”, Présentation à STMicroelectronics, mars 2007
- [23] A.-L. Charley *et al.*, “Liquid Immersion Lithography at 193 nm Using a high NA Achromatic Interferometer”, Proc. of SPIE, vol. 6154, n°72, 2006
- [24] A. Yen, “Fabrication of Large-Area 100 nm Period Gratings Using Achromatic Holographic Lithography”, Thèse de doctorat, Massachusetts Institute of Technology, 1991
- [25] A.-L. Charley *et al.*, “Hyper High Numerical Aperture Achromatic Interferometer for Immersion Lithography at 193 nm”, J. Vac. Sci. Tech., vol. B23 (6), p. 2668, 2005

Conclusion Générale

Conclusion Générale

La constante réduction de la taille des circuits intégrés, dictée par la miniaturisation et la recherche de performances grandissantes, repousse dans leurs limites les matériaux nécessaires à leur développement. En particulier, les contraintes imposées aux résines photosensibles, éléments clés dans toutes les étapes lithographiques, ainsi que dans les étapes d'intégration par gravure plasma ou par implantation ionique, sont de plus en plus difficiles à satisfaire. Ces résines doivent en effet non seulement être capables de reproduire une image du masque le plus fidèlement possible, avec un minimum de rugosité de ligne, mais également posséder une résistance à la gravure suffisante pour permettre le transfert des motifs obtenus par lithographie dans le substrat. Le passage de la lithographie 248 à 193 nm, indispensable pour permettre un gain en résolution, a nécessité un changement de la nature des polymères utilisés dans les résines à amplification chimique : les monomères styréniques étant trop absorbants à la nouvelle longueur d'onde d'exposition, il a fallu évoluer vers des polymères acryliques. Ces derniers, plus riches en oxygène, ont immédiatement montré des faiblesses vis-à-vis de la gravure. Le développement des résines positives s'est donc orienté vers l'utilisation de groupements protecteurs résistant à la gravure, greffés sur la chaîne polymère principale, et pouvant subir une réaction de déprotection catalysée par un acide. De plus, la solubilité du polymère, l'adhérence au substrat et le contrôle de la température de transition vitreuse nécessitent l'emploi de comonomères portant des groupements lactones et alcools.

En raison de leur mode de réaction par réticulation des fonctions chimiques greffées sur la chaîne principale, l'amélioration des résines négatives ne pouvait pas se baser sur l'utilisation de groupements résistant à la gravure : elles ont donc pris du retard sur leurs homologues positives. Le regain d'intérêt pour cette tonalité est lié à la réutilisation des monomères initialement prévus pour les résines 157 nm. En effet, les oléfines cycliques riches en fluor sont tombées en désuétude lorsque les industriels ont décidé d'abandonner ce saut en longueur d'onde au profit de la lithographie 193 nm par immersion. Les polyoléfines cycliques présentent pourtant l'avantage de réintégrer la résistance à la gravure dans la chaîne principale et certains monomères fluorés améliorent les propriétés de solubilité des polymères. De nouvelles résines négatives ont donc pu être développées. En considérant les avantages qu'elles peuvent apporter sur la fabrication de certains motifs, leur meilleure adéquation pour concevoir des masques à décalage de phase ainsi que la facilitation de la correction de proximité optique, nous avons envisagé leur évaluation pour les nœuds technologiques 65 nm et 45 nm à venir.

Notre objectif dans le cadre de cette thèse était donc d'étudier les propriétés lithographiques et de résistance à la gravure des résines à amplification chimique 193 nm. En particulier, nous nous sommes intéressés aux raisons qui pouvaient expliquer la défaillance des résines positives lorsqu'elles sont soumises à un plasma de gravure de type gravure oxyde. Notre compréhension des phénomènes est passée par l'étude initiale d'une résine de référence 248 nm positive à base de poly(hydroxystyrène) ainsi que de trois autres résines positives 193 nm employées à une échelle industrielle pour la fabrication de circuits intégrés. Elles ont été comparées à deux résines 193 nm négatives

expérimentales, basées au moins partiellement sur des oléfines cycliques. Les différentes analyses par thermogravimétrie, calorimétrie différentielle, spectroscopie infra-rouge et la mesure de la rugosité de surface effectuée par microscopie à force atomique ont révélé d'importantes modifications des propriétés physiques et de la composition chimique des résines positives 193 nm avant et après gravure, contrairement à la résine de référence qui ne semble pas être affectée par le traitement plasma. En effet, on constate que les fonctions esters permettant de fixer les groupements sur le polymère acrylique sont détruites, et qu'une partie des groupements censés améliorer la résistance à la gravure est dégazée.

L'impact du plasma sur les résines négatives est considéré comme moins critique parce que celles-ci ne possèdent pas de groupements résistant à la gravure pouvant être modifiés.

Les modifications chimiques observées se traduisent concrètement par des vitesses de gravure et des rugosités de surface élevées comparées à celles de la résine de référence. En considérant les thermogrammes TGA des résines positives après gravure, nous avons émis l'hypothèse que le composé photo-actif des résines pouvait être responsable de la déprotection de celles-ci par une réaction d'amplification chimique. En effet, le PAG peut éventuellement être transformé en acide par les photons émis lors de la gravure. Les mesures de spectre d'émission optique du plasma et de l'absorbance de solutions de PAG indiquent qu'une telle activation est envisageable. Il est cependant impossible de quantifier la dose reçue par la résine et par conséquent de conclure sur la capacité des photons à interagir avec le PAG. L'élévation de température à plus de 100 °C en surface des plaques durant l'étape de gravure a également été envisagée pour expliquer une éventuelle conversion du PAG. Les thermogrammes DSC de plusieurs PAG modèles n'ont pas permis de conclure sur l'impact de l'élévation de température, celle-ci étant toutefois suffisante pour catalyser la réaction d'amplification chimique en présence d'acide.

Pour valider notre hypothèse, nous avons alors étudié l'effet du PAG lors de la gravure en utilisant des formulations de polymères modèles faisant appel ou non au PAG. Simultanément, nous avons pu analyser plus précisément le rôle des groupements résistant à la gravure : les polymères modèles, polyacrylates et polyoléfines cycliques, possèdent des groupements protecteurs encombrants, d'énergie d'activation et de nombre d'atomes de carbone différents. En conclusion, il apparaît clairement que le PAG n'est pas responsable, par le biais d'une éventuelle activation et de la réaction d'amplification chimique, de la déprotection des polymères observée lors de l'étape de gravure.

Il ressort également de cette étude qu'aucun critère reliant la composition chimique à la vitesse de gravure n'est adapté pour comparer les oléfines cycliques et les acrylates entre eux. Par contre, on peut noter que la résistance à la gravure augmente avec la taille et la quantité d'atomes de carbone du groupement protecteur, mais aux dépens de la rugosité de surface générée par la gravure.

Dans la première partie de notre étude, nous avons constaté une grande différence de résistance à la gravure des résines selon le temps pour lequel elles sont testées. Pour mieux comprendre les

mécanismes impliqués dans la dégradation des polymères, nous avons choisi la résine acrylique modèle qui possède la meilleure résistance à la gravure pour procéder à une étude cinétique de la gravure. Les trois homopolymères des constituants de cette résine ont été synthétisés en laboratoire puis également exposés au plasma de gravure. Nous avons ainsi pu identifier un pic caractéristique de chaque monomère dans les spectres FTIR de la résine modèle et suivre leur évolution au cours de cette étape. Il ressort de cette seconde étude, que le groupement protecteur est moins touché que le groupement lactone par le plasma et que la vitesse de gravure est corrélée avec la disparition de ce dernier. Ceci est cohérent avec le fait qu'il est aussi le plus riche en oxygène. La perte de groupements protecteurs résistant à la gravure semble avoir un impact moins important sur la vitesse de gravure. De plus, le dégazage de ces deux groupements provoque la création de volume libre, et avec une diminution de la T_g , une densification de la résine pourrait avoir lieu et celle-ci biaiserait le calcul de la vitesse de gravure. La même étude, effectuée avec une résine négative, montre que dans un premier temps la vitesse de gravure est constante. Lorsque les liaisons responsables de la réticulation sont détruites, on observe une réduction de la vitesse de gravure ainsi qu'une diminution de la rugosité de surface, indiquant une réorganisation de la surface. Du point de vue de la stabilité du procédé de gravure, il serait donc avantageux d'employer une résine négative, mais la résistance globale de celle-ci n'est pas compétitive par rapport à une résine positive.

Les capacités lithographiques des résines négatives 193 nm sont le second paramètre clé à vérifier avant d'envisager leur utilisation pour la fabrication de circuits intégrés. Pour cela les échantillons des résines négatives étudiées au cours de ce travail ont été testés par lithographie classique et interférométrique à sec et par immersion. La résolution ultime qui a pu être atteinte est de 50 nm pour des lignes denses, mais la qualité des motifs obtenus n'est pas suffisante pour garantir le pouvoir de masquage nécessaire au transfert par gravure des motifs dans le substrat. En effet, la perte d'épaisseur durant le développement, l'arrondissement des motifs et les résidus entre les lignes sont un obstacle à leur introduction dans un environnement de production.

Finalement, ces travaux ont permis de comprendre les phénomènes responsables de la dégradation de la résistance à la gravure des résines 193 nm. L'effet de différents groupements protecteurs sur la rugosité induite et la vitesse de gravure instantanée a alors pu être déterminé. Les capacités lithographiques, ainsi que la résistance à la gravure des résines négatives, restent aujourd'hui insuffisantes pour envisager leur utilisation dans la fabrication des niveaux critiques des circuits intégrés pour les nœuds technologiques 65 nm et 45 nm à venir en remplacement d'un procédé traditionnel utilisant une résine positive.

Cependant, une nouvelle approche consistant à effectuer deux étapes lithographiques, décalées l'une par rapport à l'autre d'un demi pas de réseau, permet de relâcher les contraintes sur la densité des lignes. Ce "double patterning" nécessite que les motifs obtenus lors de la première étape lithographique puissent soit être transférés dans le substrat avant la seconde étape lithographique, soit être "figés" pour ne pas être dissous lors du second couchage de résine. Le caractère réticulé des résines négatives ouvre alors de nouvelles perspectives à leur future utilisation.

Annexe

Annexe

Publications :

- *“Investigating 248 nm and 193 nm Resist Degradation During Reactive Ion Oxide Etching”*
M. J. May, B. Mortini, M. Heitzmann, P. Gautier, C. Sourd, C. Brochon, G. Hadziioannou,
Microelectronic Engineering, vol. 83, p. 1098-1102, **2006**
 - *“Evaluating Resist Degradation During Reactive Ion Oxide Etching Using 193 nm Model Resist Formulations”*
M. J. May, B. Mortini, C. Sourd, D. Perret, D. W. Chung, G. Barclay, C. Brochon, G. Hadziioannou
Proceedings of SPIE, vol. 6153, n° 25, **2006**
 - *“Evaluation of a Negative Tone Resist for the 45 nm Node: Lithography, Degradation Kinetics during Etch and Implant”*
M. J. May, S. Derrough, A. Bazin, B. Mortini, C. Brochon, G. Hadziioannou,
Journal of Photopolymer Science and Technology, vol. 20 (3), p. 345-352, **2007**
- “Study of 193 nm resist degradation under various etch chemistries”*A. Bazin, M. J. May, E. Pargon,
B. Mortini and O. Joubert Proceedings of SPIE, vol. 6519, n° 105, **2007**
- “Caractérisation des propriétés thermo mécaniques des couches ultraminces par Analyse Mécanique Dynamique”*R. Tiron, C. Petitdidier, S. Derrough, C. Sourd, A. Bazin, M. J. May, B. Mortini
Présentation à la Societe Française de Métallurgie et de Matériaux, St. Etienne, **2007**

Communications orales :

- *“Investigating 248 nm and 193 nm resist degradation during reactive ion oxide etching”*
MNE 2005, Vienna, Austria, 2005
- *“Evaluating resist degradation during reactive ion oxide etching using 193 nm model resist formulations”*
SPIE 2006, San José, USA, 2006
- *“Evaluation of a Negative Tone Resist for the 45 nm Node: Lithography, Degradation Kinetics during Etch and Implant”*
JPST 2007, Chiba, Japan, 2007
- *“Optimization of 193 nm Positive Tone CAR and Lithographic Processes to Achieve Sub-100 nm Contact Hole Applications with Reflow Techniques”*
JPST 2007, Chiba, Japan, 2007

RÉSUMÉ

Ce travail de thèse vise l'étude des résines à amplification chimique 193 nm de tonalité positive ou négative pour une application microélectronique sub-65 nm. Le procédé de fabrication des circuits intégrés nécessite en effet l'utilisation d'un polymère photosensible appelé "photoresist" qui, dans un premier temps, permet de définir des motifs sur le substrat silicium lors d'une étape clé d'insolation. Les motifs ainsi obtenus servent dans un second temps de masque lors d'une étape de gravure plasma qui permet leur transfert dans le substrat pour obtenir au final le tracé du circuit intégré. Lors du développement des résines à amplification chimique la tonalité positive a été favorisée vis-à-vis de la tonalité négative pour des problèmes de défektivité rencontrés avec ces dernières. Cependant, certaines considérations lithographiques et pratiques ont relancé en 2003 l'intérêt apporté à ces résines. En particulier, la rigidité de la matrice polymère obtenue par réticulation pourrait éventuellement être un avantage lors de l'étape de gravure plasma.

L'objectif principal de ce travail de thèse a donc été d'étudier la résistance à la gravure des résines 193 nm positives et négatives pour une chimie de gravure oxyde donnée. Les résines 193 nm ont été comparées à une résine 248 nm positive de référence, car la capacité de cette génération antérieure de résine à résister à un plasma de gravure est réputée meilleure. L'analyse par FTIR, TGA et DSC de l'ensemble des résines permet de mettre en évidence des modifications chimiques liées à l'utilisation de monomères acryliques dans la chaîne polymère principale. Celles-ci pouvant provoquer une baisse de la résistance à la gravure, nous avons cherché à déterminer les causes de ces déprotections et les facteurs pouvant les réduire. Pour cela, nous avons procédé à l'analyse de polymères et de formulations modèles qui a permis de mettre en évidence des tendances sur le rôle des groupements latéraux greffés sur la chaîne principale.

Dans un second temps, nous avons cherché à déterminer la résolution limite qu'il est possible d'atteindre avec une résine négative en utilisant un interféromètre à immersion. Nous avons ainsi démontré que malgré les progrès réalisés dans le développement de résines négatives, celles-ci ne sont pas compétitives vis-à-vis des résines positives.

Mots clés: microélectronique, résines à amplification chimique positives et négatives, 193 et 248 nm, modifications chimiques, gravure plasma, lithographie par immersion, résolution limite.

ABSTRACT

This work focuses on the study of positive and negative chemically amplified 193 nm resists for sub 65 nm applications. The fabrication process of integrated circuits requires the use of a so called "photoresist" that is used for generating the resist patterns which later serve as a mask during an etch step to finally transfer the patterns into the substrate. During the development of photoresists the positive tone was preferred because negative tone resist showed a lot more defectivity. Nevertheless, there was a regain of interest in 2003 because there are some advantages (lithographical and physical) to use the reverse tone. The crosslinked polymer matrix might particularly be of interest when considering the etch step.

Therefore, we have deeply studied the etch behaviour of negative and positive 193 nm resists, compared to a positive 248 nm reference resist which is known to perform better when exposed to the chosen oxide etch plasma. The resist analyses (FTIR, TGA, DSC...) have pointed out that the resist deprotection that occurs during the etch is linked to the acrylic monomers that are part of the resist. The evaluation of model polymers and formulations has then permitted to determine which parameters are relevant to improve the etch resistance of 193 nm resists.

We have then also studied the resolution limit of a negative tone resist using an immersion interferometer. This work has enabled to show that, in spite of the progress realized in the negative tone resist development, this tonality is not competitive compared to the common tonality.

Key words: microelectronics, positive and negative chemically amplified resists, 193 and 248 nm, chemical modifications, plasma etch, immersion lithography, ultimate limit.