



HAL
open science

Analyse de procédés de traitement plasma des résines photosensibles à 193 nm pour le développement de technologies CMOS sub-65 nm

Arnaud Bazin

► **To cite this version:**

Arnaud Bazin. Analyse de procédés de traitement plasma des résines photosensibles à 193 nm pour le développement de technologies CMOS sub-65 nm. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2009. Français. NNT: . tel-00668121

HAL Id: tel-00668121

<https://theses.hal.science/tel-00668121>

Submitted on 9 Feb 2012

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

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

INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque

|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'Institut polytechnique de Grenoble

Spécialité : Micro et Nano Electronique

préparée au laboratoire des Technologies de la MicroElectronique (LTM)

dans le cadre de **l'Ecole Doctorale** *Electronique, Electrotechnique, Automatique & Traitement du Signal*

présentée et soutenue publiquement

par

Arnaud BAZIN

le 21 septembre 2009

***Analyse de procédés de traitement plasma des résines
photosensibles à 193 nm pour le développement de technologies
CMOS sub-65 nm***

Directeur de thèse : Olivier Joubert

JURY

M. Daniel Bellet	, Président
M. Olivier Soppera	, Rapporteur
M. Christophe Cardinaud	, Rapporteur
M. Olivier Joubert	, Directeur de thèse
Mlle. Erwine Pargon	, Co-encadrant
M. François Leverd	, Examineur
M. Pierre Ranson	, Examineur
M. Yvan Ségui	, Examineur
M. Samir Derrough	, Invité

Remerciements

J'aimerais débiter ce manuscrit en remerciant les différentes personnes qui m'ont soutenu au cours de ces trois années de thèse.

Dans un premier temps je tiens à remercier les membres du jury pour avoir accepté de juger mon travail :

- Messieurs Christophe Cardinaud et Olivier Soppera, en qualité de rapporteurs pour leurs remarques pertinentes sur le manuscrit et les corrections apportées
- Messieurs François Leverd, Pierre Ranson, Yvan Ségui et Samir Derrough pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux
- Monsieur Daniel Bellet, en sa qualité de président du jury,
- Mademoiselle Erwine Pargon, pour m'avoir guidé tout au long de cette thèse,
- Monsieur Olivier Joubert, mon directeur de thèse pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

J'aimerais également remercier particulièrement Mademoiselle Bénédicte Mortini pour m'avoir proposé cette thèse et pour m'avoir permis de découvrir le monde fascinant de la micro-électronique.

Un merci très spécial à Samir pour son aide très précieuse, sa disponibilité à mon égard et sa bonne humeur. Faire la liste serait trop long, donc merci pour tout !

Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel du LLIT, du LTM et de la plate-forme silicium pour leur accueil et leur soutien, en particulier: Claire avec qui j'ai eu le plaisir de partager un bureau pendant ces trois années, Raluca, Stéphanie, Isabelle, Mika, Kévin,...en espérant oublier personne.

Je ne peux bien sur oublier de remercier Michaël et Romain pour les très (trop ?) nombreux bons moments passés au CEA. Et une mention spéciale à Romain pour les "35 centimes" quotidiens...je me sens plus léger grâce à toi.

Pour finir, un immense merci à mes parents sans qui tout ceci n'aurait jamais été possible.

Index des abréviations et annotations

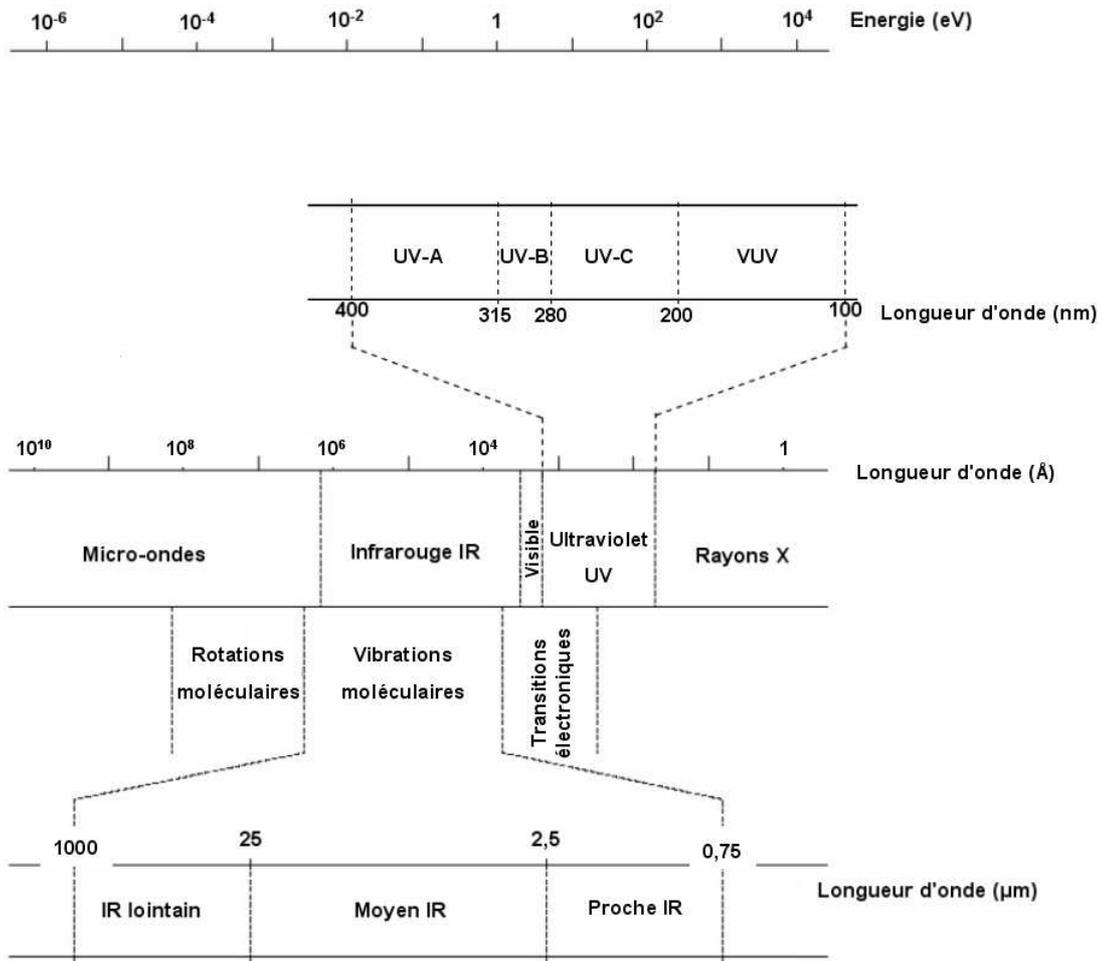
AFM	Atomic Force Microscopy, Microscopie à Force Atomique
APEX	Copolymère PHS / PbcST
α	Degré d'ionisation (plasma)
BARC	Bottom Anti Reflective Coating, couche antiréfléctive entre le substrat et la
résine	
CD	Critical Dimension
CI	Circuit Intégré
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
CO	Oléfines cycliques
COMA	Copolymères alternés Cyclo-oléfines/Anhydride Maléique
DMA	Analyse Mécanique Dynamique
DNQ	Diazonaphtoquinone
DPS	Decoupled Plasma Source
DRAM	Dynamic Random Access Memory
DSC	Analyse Enthalpique Différentielle
DUV	Deep UV
EAMA	Méthacrylate de 2-éthyl-2-adamantyle
ESCAP	Environmentally Stable Chemically Amplified Photoresist
ETL	Equilibre Thermodynamique Local
EUV	Extreme UV
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
Γ_B	Flux de Bohm
GBLMA	γ -butyrolactone methacrylate (Méthacrylate de γ -butyrolactone)
HAMA	Hydroxyadamantyl methacrylate
HMDS	HexaMethylDisilazane
ICP	Inductively Coupled Plasmas (Plasmas à couplage inductif)
IERF	Index for Etch Resistance of Fluoropolymers
ISP	Incremental Structural Parameter
ITRS	International Technology Roadmap for Semiconductor
KTRF	Kodak Thin Film Resist
LER	Line Edge Roughness
LWR	Line Width Roughness
MAA	Acide Méthacrylique
MAMA	Méthacrylate de 2-méthyl-2-adamantyle
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MERIE	Magnetically Enhanced Reactive Ion Etching
NA	Numerical Aperture (Ouverture Numérique)
n_e	Densité électronique
n_i	Densité ionique
PAG	Photo-Acid Generator (Photogénérateur d'acide)
PbcST	Poly(p-t-butoxycarbonyl oxystyrène)
PEB	Post Exposure Bake (recuit après exposition)
PHS	Poly (hydroxystyrène)
PMMA	Poly (méthacrylate de méthyle)
Polymère A	Poly (MAMA/GBLMA/HAMA)
Polymère B	Poly (EAMA/GBLMA/HAMA)
PS	Polystyrène

PSM	Phase Shift Mask (Masque à décalage de phase)
RMS	Root Mean Square (Racine carré de la moyenne)
Rref	Résine de référence 248 nm
RIE	Reactive Ion Etching
RPM	Revolutions per Minute (Tours par minute)
σ	Facteur de cohérence
SB	Soft Bake (Recuit après dépôt)
SCCM	Standard Centimeters Cube per Minute
tBuA	Acrylate de tertio-butyle
tBuMA	Méthacrylate de tertio-butyle
TGA	Analyse thermogravimétrique
Tg	Température de transition vitreuse
TGA	Analyse thermogravimétrique
TMAH	Hydroxyde de tétraméthylammonium
TOA	Tri Octyl-Amine
T _{od}	Temperature de début de déprotection thermique
TPS-PFBS	Triphénylsulfonium perfluoro-1-butanesulfonate
UB	Vitesse de Bohm
UV	Ultra-Violets
VASE	Variable Angle Scanning Ellipsometry
Vp	Potentiel plasma
VUV	Vacuum Ultra-Violets
XPS	Spectroscopie de Photoélectrons X

Conversion des unités utilisées en microélectronique dans le système international :

Grandeur	Unité utilisée en microélectronique	Unité du système international (S.I)
- Longueur	1 pouce	0,0254 m
- Pression	1 mTorr	0,13329 Pa
- Energie	1 eV	$1,6 \cdot 10^{-19}$ J
- Débits de gaz	1 sccm (CNTP)	$1,667 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
- Température électronique	1eV	11600 K

Domaines spectraux du rayonnement électromagnétique :



INTRODUCTION GENERALE.....	- 13 -
Chapitre I : Contexte technologique.....	- 19 -
I.1 Introduction à la micro-électronique	- 19 -
I.1.1 Historique.....	- 19 -
I.1.2 Le transistor MOS.....	- 19 -
I.1.3 Le circuit intégré ³	- 20 -
I.1.3.1 Historique.....	- 21 -
I.1.3.2 Composition	- 21 -
I.2 La photolithographie	- 22 -
I.2.1 Le procédé lithographique	- 22 -
I.2.2 Les enjeux en photolithographie	- 27 -
I.2.3 Evolution de la photolithographie.....	- 29 -
I.3 Les résines photosensibles	- 31 -
I.3.1 Les premières générations de résines	- 32 -
I.3.2 Les résines à amplification chimique.....	- 33 -
I.3.2.1 Composition	- 33 -
I.3.2.2 Les résines 248 nm.....	- 35 -
I.4 La gravure plasma.....	- 39 -
I.4.1 Le plasma : le 4ème état de la matière	- 39 -
I.4.1.1 Les gaines électrostatiques	- 40 -
I.4.1.2 Le phénomène d'autopolarisation.....	- 41 -
I.4.2 Les réacteurs de gravure	- 42 -
I.4.3 Mécanismes de gravure.....	- 44 -
I.4.3.1 La gravure chimique	- 44 -
I.4.3.2 La gravure physique.....	- 45 -
I.4.3.3 La gravure plasma	- 46 -
I.4.4 Les chimies de gravure	- 47 -
I.4.5 Les différentes étapes de gravure.....	- 48 -
I.4.6 Les critères de la gravure plasma.....	- 50 -
I.4.7 Les enjeux à venir en gravure plasma.....	- 52 -
I.5 Objectifs de thèse	- 53 -

Chapitre II : Dispositif expérimental.....	- 61 -
II.1 Plate-forme de gravure	- 61 -
II.1.1 Le réacteur DPS.....	- 62 -
II.2 Caractérisations In-Situ.....	- 64 -
II.2.1 Détection de fin d'attaque	- 64 -
II.2.2 Ellipsométrie.....	- 65 -
II.2.3 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	- 67 -
II.2.3.1 Généralités	- 67 -
II.2.3.2 Théorie.....	- 68 -
II.2.3.3 Dispositif expérimental.....	- 69 -
II.3 Caractérisations Ex-Situ.....	- 71 -
II.3.1 Spectroscopie Infra Rouge.....	- 71 -
II.3.2 Analyse thermique.....	- 74 -
II.3.2.1 La transition vitreuse	- 74 -
II.3.2.2 Analyse enthalpique différentielle (DSC).....	- 76 -
II.3.2.3 Analyse mécanique dynamique (DMA)	- 78 -
II.3.2.4 Analyse thermogravimétrique (TGA).....	- 82 -
II.3.3 Microscopie à force atomique.....	- 82 -
II.4 Conclusions du chapitre II	- 85 -
Chapitre III : Caractérisation des résines photosensibles	- 91 -
III. I Caractérisation de la résine 248 nm de référence	- 91 -
III.I.1 Analyse thermique	- 91 -
III.1.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	- 93 -
III.1.3 Ellipsométrie spectroscopique.....	- 97 -
III.2 Caractérisations des résines 193 nm	- 98 -
III.2.1 Analyse thermique.....	- 98 -
III.2.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	- 102 -
III.2.3 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	- 106 -
III.2.4 Ellipsométrie spectroscopique.....	- 108 -
III.3 Conclusions du chapitre III	- 109 -
Chapitre IV : Résistance à la gravure des résines photosensibles	- 113 -

IV.1 Contexte général	- 113 -
IV.1 Evolution des résines 193 nm	- 115 -
IV.1.1 Plateforme méthacrylique	- 115 -
IV.1.2 Plate-forme alicyclique	- 116 -
IV.2 Comportement à la gravure des résines à amplification chimique	- 119 -
IV.2.1 Choix des matériaux et des conditions de procédé	- 119 -
IV.2.2 Vitesses de gravure	- 120 -
IV.2.3 Comportement de la résine 248 nm de référence	- 121 -
IV.2.3.1 Spectroscopie infrarouge (FTIR)	- 122 -
IV.2.3.2 Analyse thermique (DSC/TGA).....	- 123 -
IV.2.3.3 Rugosité de surface	- 125 -
IV.2.4 Performance d'une résine 193 nm (polymère A).....	- 127 -
IV.2.4.1 Modification en surface : XPS	- 127 -
IV.2.4.2 Modification en volume : FTIR	- 131 -
IV.2.4.3 Analyse thermique (DSC/TGA).....	- 133 -
IV.2.4.4 Rugosité de surface	- 135 -
IV.2.5 Résistance à la gravure : Influence du PAG.....	- 135 -
IV.3 Conclusions du chapitre IV.....	- 140 -
Chapitre V : Etudes des procédés de traitement des résines par plasma.....	- 147 -
V.1 Renforcement des résines photosensibles.....	- 147 -
V.2 Modifications des résines 193 nm soumises à un traitement plasma	- 149 -
V.2.1 Caractérisation du film de résine par ellipsométrie	- 150 -
V.2.2 Modification de la chimie de la résine après un traitement de plasma cure	- 154 -
V.3 Influence des émissions UV du plasma sur les résines 193 nm.....	- 164 -
V.3.1 Emission des plasmas HBr et Ar.....	- 164 -
V.3.2 Protocole expérimental.....	- 165 -
V.3.3 Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	- 165 -
V.3.4 Ellipsométrie spectroscopique.....	- 168 -
V.3.5 Influence des UV : conclusions.....	- 171 -
V.4 Modification des propriétés thermiques de la résine	- 172 -
V.5 Conclusions du chapitre V.....	- 176 -
Chapitre VI : Traitements plasma – Résistance à la gravure et Rugosité de ligne	- 183 -

VI. 1 Résistance à la gravure d'une résine traitée par plasma	- 183 -
VI.1.1 Influence des traitements plasma sur la résistance à la gravure	- 184 -
VI.1.2 Résistance à la gravure : Rôle des UV	- 186 -
VI.1.3 Résistance à la gravure : Conclusions	- 188 -
VI.2 Application des traitements plasma sur des motifs de résine	- 188 -
VI.2.1 Etude préliminaire par microscopie électronique à balayage (CD-SEM)	- 189 -
VI.2.2 Etude de l'influence des traitements plasma sur la rugosité des résines.	- 191 -
IV.2.2.1 Influence des traitements plasma sur la rugosité de surface des résines	- 191 -
IV.2.2.2 Influence du plasma sur le LWR.....	- 193 -
IV.2.2.3 Influence des UV du plasma sur le LWR.....	- 196 -
VI.2.3 Influence des traitements plasma sur des motifs de résine : conclusions.....	- 202 -
VI.3 Conclusions du chapitre VI.....	- 204 -
CONCLUSION GENERALE	- 209 -

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Depuis la création du premier transistor à la fin des années 40, et plus encore depuis les 20 dernières années, l'industrie de la microélectronique a connu un essor exceptionnel. Cette évolution s'est traduite par une présence de plus en plus forte de tous types de composants dans notre quotidien. Ce développement a été possible grâce à l'amélioration continue des performances des dispositifs. La réduction des dimensions des transistors a notamment permis d'accroître énormément la densité d'intégration, permettant ainsi la fabrication de composants plus performants à des coûts plus bas. En 1965 Gordon E. Moore, co-fondateur de la société Intel, énonce une loi empirique toujours vérifiée aujourd'hui qui prédit un doublement du nombre de transistors par puce tous les 18 mois. A titre d'exemple, le premier microprocesseur, l'Intel 4004, était composé de 2300 transistors. La dernière génération de microprocesseur, l'Intel Dual-Core Itanium 2, est composée de 1.7 milliards de transistors.

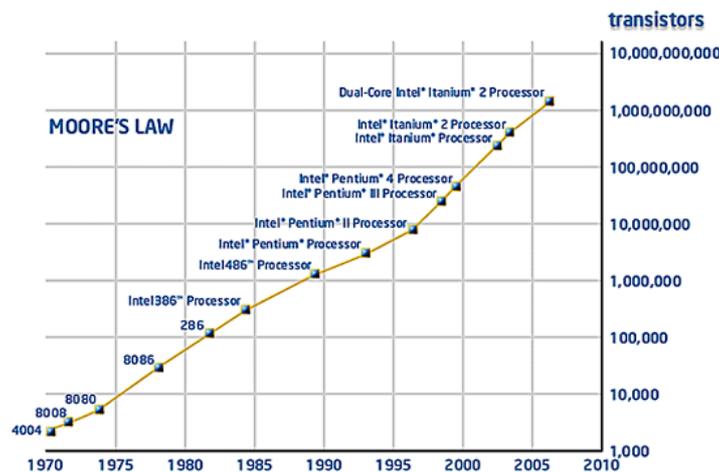


Figure 1 : Evolution du nombre de transistors dans les processeurs Intel

Cette réduction des dimensions de l'unité de base qu'est le transistor s'est faite au prix de nombreuses évolutions dans les procédés de fabrication, les matériaux utilisés ou encore les architectures des dispositifs. La plus petite dimension au sein d'un transistor MOS, la longueur de grille, est définie par les étapes de photolithographie et de gravure plasma. Le transfert des dimensions imprimées par lithographie optique lors d'une étape de gravure sèche représente un défi de plus en plus difficile à relever du fait des faibles dimensions impliquées et du contrôle requis par l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors). Afin de réaliser des structures précises, certaines parties du substrat à préserver sont protégées par une couche d'un matériau sacrificiel. Une des stratégies possibles consiste à utiliser un polymère organique résistant à la gravure plasma, on parle de résines photosensibles (photoresists en anglais).

La nécessité de réaliser des structures de plus en plus petites a entraîné une évolution importante des techniques de photolithographie. La longueur d'onde d'exposition a plusieurs fois du être modifiée, pour aujourd'hui atteindre 193 nm. Afin de répondre aux exigences de cette technique, la chimie des résines photosensibles a été bouleversée. Alors que les résines utilisées pour la

photolithographie à 248 nm étaient réputées pour leur excellente tenue à la gravure, les résines 193 nm montrent une faiblesse importante vis-à-vis de ces procédés agressifs.

L'introduction de la longueur d'onde d'exposition à 193nm en photolithographie a ainsi entraîné l'apparition de nouvelles chimies de résines à base d'acrylates. Les polymères utilisés présentent des chimies beaucoup plus complexes, comportant généralement trois monomères afin d'apporter au matériau les différentes caractéristiques requises. La faible résistance à la gravure de ces résines, combinée à une épaisseur du film de plus en plus petite, constitue un réel défi pour les technologies à venir. A ce problème s'ajoute le fait que la rugosité de ces matériaux est très élevée et peut influencer sur les performances du dispositif final.

Outre la complexité des matériaux utilisés, de nombreux progrès restent à faire sur la compréhension des plasmas. Les plasmas sont des environnements complexes, et les mécanismes mis en jeu lors des procédés de gravure, et notamment les interactions entre le plasma et les résines, sont à ce jour encore mal compris.

Dans cette optique l'objectif de ce travail de thèse est d'étudier les interactions entre les plasmas utilisés en microélectronique et les résines photosensibles, afin de mettre en évidence les dégradations subies par ces matériaux et de proposer une voie pour les renforcer.

Le premier chapitre de ce manuscrit permettra d'exposer les notions indispensables à la compréhension de ces travaux. Dans un premier temps nous aborderons la notion de transistor avant de décrire les deux principales étapes de sa fabrication, la photolithographie et la gravure plasma. Cette dernière fera l'objet d'une description plus en détail, puisque étant le cœur même de ce travail de thèse.

Le deuxième chapitre sera consacré à la description du dispositif expérimental et des différents outils de caractérisation mis en œuvre au cours de ce travail de thèse.

Dans un troisième chapitre nous présenterons les matériaux utilisés au cours de cette étude, des résines à amplification chimique 248 nm et 193 nm. Nous détaillerons les différentes chimies utilisées, et nous présenterons les différentes caractérisations effectuées sur ces matériaux afin de mettre en évidence leurs différentes caractéristiques.

Le quatrième chapitre de ce manuscrit présentera les résultats des travaux sur le comportement des résines photosensibles pendant une gravure plasma. Dans un premier temps nous aborderons les problèmes liés à ces matériaux dans le cadre de la gravure plasma. Nous ferons alors un bref historique des différentes chimies développées pour répondre aux exigences de la gravure. Dans un deuxième temps nous mettrons en évidence les modifications engendrées dans les résines par une étape de gravure.

Le chapitre V de cette thèse sera consacré à l'étude d'un procédé de stabilisation des résines 193 nm. Ce type de procédé est utilisé pour renforcer le polymère pour les étapes agressives telles que la gravure plasma. Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes intéressés aux procédés de traitement des résines par plasma. Ce chapitre expose donc les modifications engendrées au sein de la résine par deux types de traitements plasma. Aux vues des résultats obtenus, nous sommes allés plus loin dans l'étude des phénomènes observés en étudiant le rôle des émissions UV du plasma, permettant ainsi d'avoir une meilleure compréhension de ces milieux.

Enfin le sixième et dernier chapitre de ce manuscrit concerne les applications possibles de ce type de traitement plasma dans les procédés de fabrication en microélectronique. Nous nous sommes notamment intéressés à l'effet de ces traitements sur la vitesse de gravure des résines et sur l'évolution de la rugosité de lignes de résines soumises à de tels procédés, la rugosité étant un paramètre devenu prépondérant et critique pour les performances du dispositif final.

Chapitre I :

Contexte technologique

Chapitre I : Contexte technologique

I.1 Introduction à la microélectronique

I.1.1 Historique

Depuis une quarantaine d'années, le monde de la microélectronique suit un développement considérable marqué par la multiplication des composants électroniques dans notre quotidien. Ainsi, le développement de technologies telles que l'informatique, l'audio-visuel ou encore les télécommunications, a fait exploser le besoin en microprocesseurs, mémoires ou autres puces électroniques. Pour parvenir à fabriquer des composants toujours plus performants et économiques, l'industrie de la microélectronique s'est lancée dès ses débuts dans une course à la miniaturisation. Une réduction des dimensions permet en effet d'augmenter la densité d'intégration (nombre de transistors par puces) de même que la vitesse de fonctionnement des éléments, et donc d'améliorer de façon conséquente les performances des appareils électroniques. Ainsi depuis le début des années 60, le nombre de transistors présents dans une puce suit la loi empirique énoncée par Gordon E. Moore en 1965¹, stipulant que ce nombre devrait doubler tous les 18 à 24 mois.

Bien que l'essor de la microélectronique ne débuta réellement qu'à la fin des années 60 avec la réalisation du premier microprocesseur (Intel 4004) par M. Hoff et F. Faggin, il faut remonter encore quelques années en arrière pour trouver le vrai point de départ de cette technologie. Le composant de base dans tout composant électronique est le transistor. La réalisation du premier transistor est attribuée à J. Bardeen, W. Shockley et W. Brattain des laboratoires Bell, le 23 décembre 1947. Ce transistor était de type bipolaire. Le transistor le plus répandu aujourd'hui est le transistor à effet de champ. Il a été inventé au milieu des années 20 par JE. Lilienfeld, mais sa réalisation n'a pas été possible avant les années 60. La principale difficulté venait du contrôle de l'interface entre l'isolant de grille et le semi-conducteur du canal. Le premier transistor de ce type fut donc réalisé au début des années 60 grâce à l'utilisation de l'oxyde thermique de silicium. Cette découverte aboutit à la fabrication du premier circuit intégré à base de transistor MOS (Métal-Oxyde-Semi-conductor) au début des années 70.

I.1.2 Le transistor MOS

Le transistor MOS² est aujourd'hui le composant de base le plus répandu dans l'industrie de la microélectronique. Il est principalement utilisé dans les dispositifs pour jouer le rôle d'interrupteur. Le transistor MOS est un transistor à effet de champ car il utilise un champ électrique pour contrôler le passage des électrons dans un canal constitué par un matériau semi-conducteur, en contrôlant la densité des porteurs de charges (Fig. I.1). La tension appliquée à la grille du transistor (V_g) va

engendrer un champ électrique qui permet de moduler la densité des charges mobiles au sein du canal. La différence de potentiel appliquée entre la source et le drain ($V_d - V_s$) permet alors de mettre en mouvement ces charges.

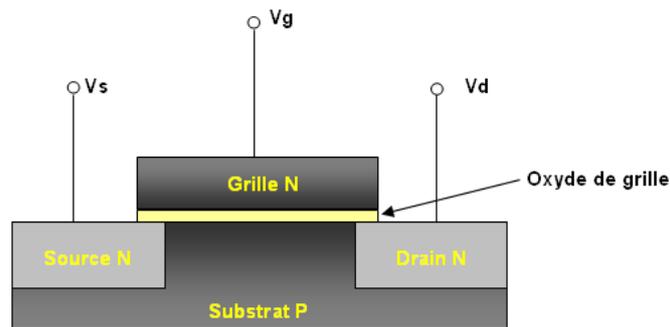


Figure I.1 : Transistor MOS

Les zones de source et drain sont des zones de substrat dopé afin de changer leur type de conduction. Dans le cas d'un dopage de type n (cas de la figure I.1), la conduction s'effectue par des électrons et on parle de transistor NMOS. Dans le cas où la source et le drain sont dopés p, la conduction s'effectue par des trous, on parle alors de transistor PMOS. Les deux types de transistors sont généralement associés au sein d'un même dispositif pour créer des fonctions logiques, on parle alors de technologie CMOS (Complementary Metal Oxyde Semiconductor). Le CMOS représente aujourd'hui environ 90% de la production mondiale.

L'empilement de matériaux utilisés jusqu'aux générations actuelles de transistors MOS était constitué d'une grille en silicium polycristallin reposant sur une fine couche d'oxyde de silicium SiO_2 . Afin de pallier les effets parasites engendrés par la réduction des dimensions, de nouveaux matériaux ont été introduits récemment : le métal pour la grille, et des matériaux diélectriques à haute permittivité (high k) pour remplacer l'oxyde de silicium.

I.1.3 Le circuit intégré³

Le circuit intégré (CI), aussi appelé puce électronique, est un composant électronique reproduisant une ou plusieurs fonctions électroniques plus ou moins complexes, intégrant souvent plusieurs types de composants électroniques de base dans un volume réduit, rendant le circuit facile à mettre en œuvre. Le circuit intégré est le produit final d'un long processus, composé de plusieurs centaines d'étapes technologiques. Outre la fabrication des nombreux transistors, il faut créer tout un réseau d'interconnexions afin de relier les transistors entre eux et ainsi créer des fonctions logiques. Les différentes étapes de fabrication sont divisées en deux groupes : le front end regroupe les étapes de fabrication des dispositifs élémentaires, le back end regroupe la réalisation des différents niveaux d'interconnexions métalliques (une dizaine de niveaux aujourd'hui) reliant ces dispositifs entre eux.

La figure I.2 présente une vue en coupe d'un circuit intégré (technologie 65 nm) qui illustre bien la complexité croissante des architectures. Le transistor devient à peine visible comparé à la taille des contacts et des interconnexions métalliques (zones claires sur l'image).

I.1.3.1 Historique

L'invention du circuit intégré est attribuée à Jack Kilby de la société Texas Instruments. A l'époque, il crée le premier circuit intégré simplement en reliant entre eux plusieurs transistors et en les câblant à la main. En seulement quelques mois, le circuit intégré passera du stade de simple prototype à la production de masse. Ces ensembles de transistors interconnectés en circuits microscopiques dans un même bloc permettaient la réalisation de mémoires, ainsi que d'unités logiques et arithmétiques. Ce concept révolutionnaire pour l'époque concentrait dans un volume incroyablement réduit un maximum de fonctions logiques auxquelles l'extérieur accédait à travers des connexions réparties à la périphérie du circuit. Cette découverte a valu à Jack Kilby un prix Nobel de physique en 2000.

I.1.3.2 Composition

- **Le boîtier**

Une fois terminés, les circuits intégrés se présentent généralement sous la forme de boîtiers rectangulaires (figure I.3), équipés sur les côtés (ou sur une face) de pattes (appelées aussi broches ou pins) permettant d'établir les connexions électriques entre la puce contenue à l'intérieur du boîtier et l'extérieur. Outre la fonction d'assurer la jonction électrique avec l'extérieur, le boîtier permet de protéger la puce de l'environnement hostile (chocs, poussière, rayonnements) et d'adapter le composant aux contraintes de fabrication. En effet on passe généralement d'un pas entre broches de l'ordre de quelques microns à quelques dixièmes de millimètres.

- **La puce**

La puce est la partie élémentaire reproduite à l'identique à l'aide d'une matrice sur une tranche de silicium en cours de fabrication. La puce (ou die en anglais) comprend sous des formes miniaturisées des transistors, des diodes, des résistances et des condensateurs. Après découpage, la puce est encapsulée dans le boîtier pour permettre son intégration sur des cartes électroniques.

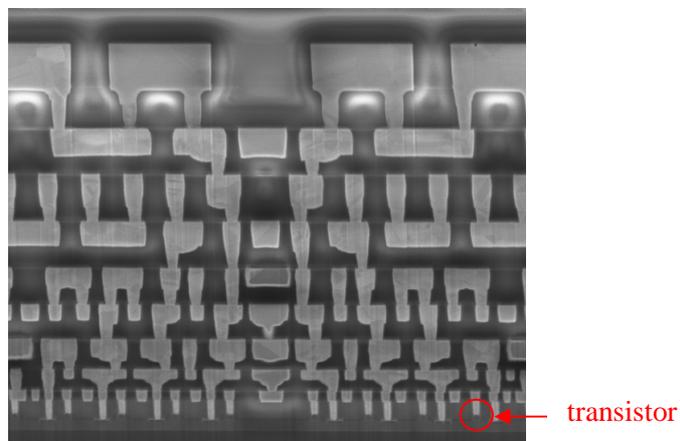


Figure I.2 : Vue en coupe d'un circuit intégré

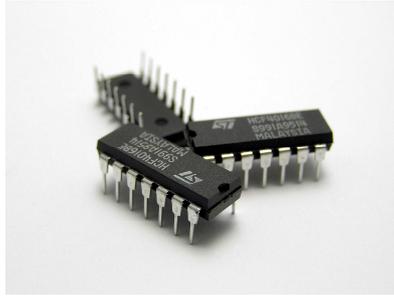


Figure I.3 : Circuit intégré après encapsulation dans son boîtier

Afin de réaliser de telles structures, il est nécessaire de pouvoir dessiner des motifs très fins dans différentes couches de matériaux. Le matériau de base utilisé est le silicium. Les circuits intégrés sont reproduits en unités élémentaires sur des "tranches" ou plaques de silicium monocristallin appelées communément wafers. La taille de ces plaques augmente au fil des années pour atteindre aujourd'hui 300 mm de diamètre. La réalisation des dispositifs élémentaires est rendue possible par la maîtrise des techniques de photolithographie et de gravure par plasma. L'étape de photolithographie permet d'imprimer des motifs dans une couche de résine photosensible. Ces motifs sont ensuite transférés dans les couches actives du dispositif par des étapes de gravure plasma.

I.2 La photolithographie

I.2.1 Le procédé lithographique

La photolithographie^{4,5,6} (du grec lithos, pierre et graphein, écrire) permet de définir sur un substrat des zones destinées à subir un traitement spécifique (gravure, implantation ionique,...). Le principe de cette étape repose sur la modification de la solubilité d'un matériau photosensible (la résine) après exposition à un rayonnement lumineux. Les différentes étapes de ce procédé sont résumées sur la figure I.4.

La résine photosensible est préalablement déposée par centrifugation (ou "spin coating") sur une plaque de silicium préalablement traitée pour garantir une bonne adhérence. Le contrôle de l'épaisseur de résine déposée lors de cette étape est primordial. Ensuite la résine subit un premier recuit, qui va notamment permettre d'éliminer les résidus de solvant et surtout de relaxer les contraintes générées pendant le dépôt. Ce recuit de "Soft Bake" (SB) ou "Post Applied Bake" (PAB) doit être parfaitement contrôlé afin d'assurer une bonne reproductibilité d'une plaque à l'autre.

Le film de résine est alors prêt pour subir l'étape d'exposition : la plaque est exposée par une source monochromatique au travers d'un masque (appelé aussi réticule) qui porte les motifs à imprimer dans la résine. Un masque comporte des zones en quartz pour laisser passer la lumière, tandis que du chrome est utilisé pour rendre opaque les autres zones du masque. Le matériau photosensible va alors subir une première transformation dans les zones situées sous le quartz et donc exposées à la lumière. La résine est ensuite soumise à un deuxième recuit, on parle de "Post Exposure Bake" (PEB) ou recuit après exposition. Ce recuit va permettre de catalyser la réaction chimique qui va aboutir au changement de solubilité des zones exposées. On distingue alors deux cas selon le type de résine

utilisé. Dans le cas où les zones exposées deviennent solubles, on parle de résine positive. Dans le cas inverse où les zones exposées voient leur solubilité diminuer on parle de résine négative.

La différence de solubilité générée par l'exposition et le recuit de PEB permet ensuite de révéler la plaque pendant l'étape de développement. La plaque est recouverte par une solution de développeur aqueux basique qui va entraîner la dissolution de certaines zones : les zones exposées dans le cas d'une résine positive, les zones non exposées dans le cas des résines négatives.

La plaque après développement présente ainsi des motifs de résine en trois dimensions qui vont agir comme masque pour les étapes technologiques suivantes.

A l'heure actuelle, la lithographie employée dans l'industrie utilise majoritairement une source de photons de longueur d'onde 193 nm (d'autres techniques utilisent des électrons ou des UV) pour générer les motifs, on parle alors de photolithographie. Les différentes étapes (figure I.4) d'un procédé photolithographique standard sont les suivantes :

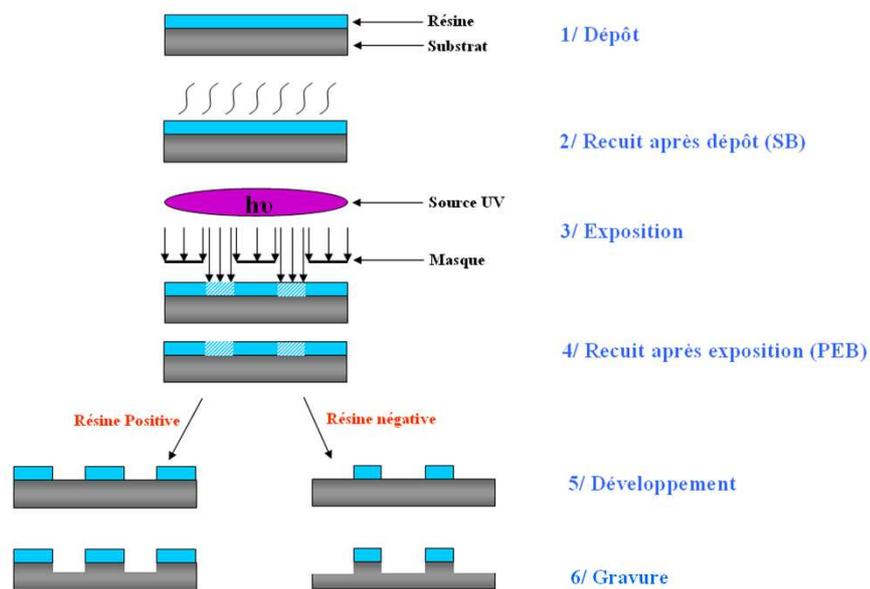


Figure I.4 : Procédé photolithographique

- **1/ Dépôt de la résine**

Avant de procéder au dépôt de la résine, la surface de la plaque de silicium est préalablement traitée pour améliorer l'adhérence de la résine⁷. Ce traitement permet de prévenir les problèmes de pénétration du développeur à l'interface silicium/résine. Ainsi une fine couche d'oxyde de silicium est généralement présente en surface. Cet oxyde, fortement hydrophile, va alors attirer les molécules d'eau présentes dans l'air pour former des hydroxydes (Si-OH) en surface et rendre cette dernière fortement hydrophile et limiter l'adhérence pendant l'étape de développement. Un traitement avec de l'hexaméthylsilazane vapeur (HMDS, $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$) va permettre de remplacer les groupements hydrophiles de la surface par des groupements hydrophobes. Une partie des molécules d'HMDS va réagir avec la surface pour former des liaisons Si-O. Les extrémités libres des molécules d'HMDS pourront quant à elles permettre de former des liaisons du type Résine-O-Si avec le substrat (Figure I.5).

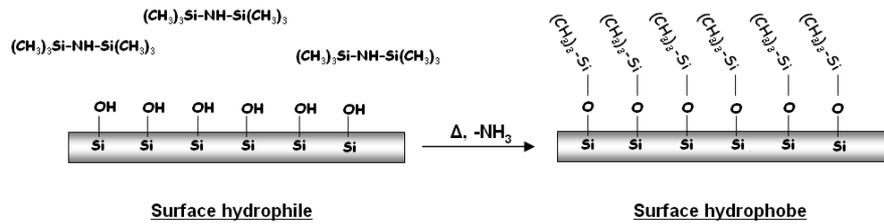


Figure I.5 : Traitement du silicium par de l'HMDS

La résine est ensuite déposée par centrifugation. Cette technique consiste à déposer la résine liquide sur une plaque de silicium puis à mettre cette dernière en rotation à une vitesse constante jusqu'à évaporation du solvant. L'objectif est d'obtenir un dépôt adhérent, uniforme et sans aucun défaut. L'épaisseur de résine ainsi déposée peut être contrôlée. Pour une viscosité donnée, elle ne dépend que de la vitesse de rotation utilisée (généralement entre 1000 et 4500 RPM (rotations par minute) pour obtenir un dépôt uniforme).

L'épaisseur de résine obtenue par cette technique est donnée par la formule suivante :

$$e = \frac{KC^b \eta^g}{\omega^a} \quad \text{Equation I.1}$$

Avec : K constante de calibration, C concentration du polymère, ω vitesse de rotation et η viscosité intrinsèque.

Pour une viscosité et une température donnée, on a donc $A = KC^b \eta^g$ qui est une constante, l'équation I.1 se simplifiant alors en :

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

Pour une résine donnée on peut donc facilement déterminer la vitesse de rotation à choisir pour déposer l'épaisseur voulue.

- **2/ Recuit après dépôt**

Cette étape de recuit permet de densifier la résine et d'éliminer un maximum du volume libre excédentaire généré dans le film de résine lors du procédé de dépôt. Le temps de recuit devant permettre de travailler dans des conditions adaptées à la contrainte industrielle, celui-ci est de l'ordre de 60 à 120 s. L'état de densification du film dépend directement de la température utilisée ainsi que de la température de transition vitreuse (T_g) du matériau polymère. Le cas idéal est de pouvoir recuire la résine à une température supérieure à sa T_g . Ceci est possible lorsque la température de dégradation de la résine est supérieure à sa T_g , on parle alors de résine de type "annealing"⁸. Dans le cas contraire (résine "non annealing") le recuit doit se faire à une température inférieure à la T_g et dans ce cas le recuit sera moins efficace. Ce point est d'autant plus important que les dernières générations de résines ont des T_g très élevées. C'est une étape très importante car elle conditionne l'état du film de résine pour les étapes suivantes du procédé de lithographie, mais également pour les étapes d'intégration (gravure,

implantation). Ce recuit est effectué sur une plaque chauffante dont la température est très précisément contrôlée afin d'obtenir un film dense et uniforme.

- **3/ Exposition**

Le film de résine est exposé à travers un masque à une longueur d'onde donnée. La longueur d'onde utilisée influe directement sur la résolution que l'outil d'exposition peut atteindre. La résolution du procédé lithographique est définie par le critère de Rayleigh appliqué à la photolithographie^{9,10}.

$$R = k_1 \frac{\lambda}{NA} \quad \text{Equation I.3}$$

Avec k_1 une constante du procédé, λ la longueur d'onde d'exposition et NA l'ouverture numérique de l'outil, définie par la relation $NA = n \cdot \sin \alpha$ où n est l'indice de réfraction du milieu et α l'angle de collecte de la lentille (Figure I.6).

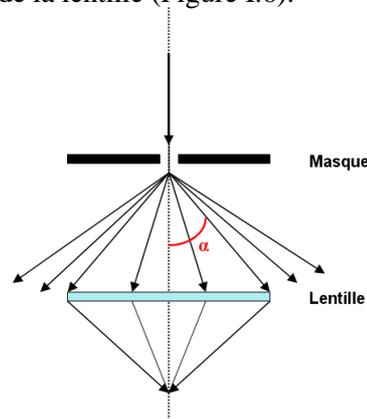


Figure I.6 : Angle de collecte d'une lentille

Le système d'exposition est principalement composé d'une source UV monochromatique, d'un masque contenant le motif à transférer dans la résine et d'un système de lentilles de projection. La photolithographie actuelle est une lithographie par projection, par opposition avec les lithographies par contact et par proximité. Dans le cas de la lithographie par projection, le masque est éloigné du substrat de plusieurs centimètres. Cela permet notamment d'éviter tout problème de dégradation du masque. De plus cette technique permet d'utiliser des masques ayant des dimensions 4 à 5 fois supérieures aux dimensions qui seront imprimées dans le substrat. La fabrication des masques est alors facilitée. Du fait des très faibles dimensions des ouvertures du masque, le signal lumineux est diffracté. Un système complexe de lentilles (environ 20) permet de collecter les signaux de diffraction. La collecte d'un maximum d'ordres de diffraction permet d'augmenter la qualité de l'image ainsi produite.

Le substrat de silicium est très réfléchissant aux différentes longueurs d'onde d'exposition actuellement utilisées en lithographie. Ainsi il se crée des interférences constructives et destructives entre les ondes incidentes et les ondes réfléchies pendant l'exposition, on parle d'ondes stationnaires. Ces interférences provoquent des différences d'intensité lumineuse dans le film de résine, conduisant après développement à des motifs présentant une déformation périodique (Figure I.7)

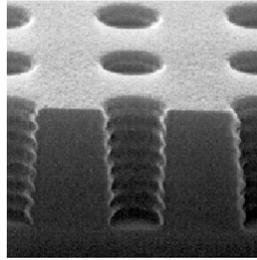


Figure I.7 : Illustration des ondes stationnaires après lithographie sur substrat réfléchissant

Pour éviter ce phénomène, il a été nécessaire d'ajouter une couche de matériau absorbant à l'interface résine/substrat. Ce matériau, appelé BARC (Bottom Anti Reflective Coating) va alors absorber la lumière incidente, et ainsi empêcher/limiter les phénomènes de réflexion à l'interface (Figure I.8). Le BARC est aujourd'hui indispensable pour les technologies actuelles et son utilisation complique encore l'empilement et demandera des étapes de gravure supplémentaires.

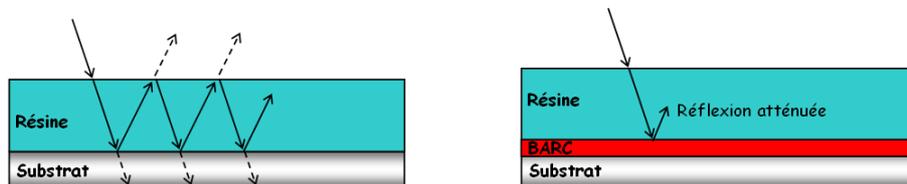


Figure I.8 : Illustration du phénomène de réflexion et de son atténuation par le BARC

- **4/ Recuit après exposition**

Lors de l'étape d'exposition, des espèces catalytiques (acides) sont générées dans les zones insolées. L'image du masque n'apparaît pas encore dans la résine mais la présence de ces espèces réactives forme ce que l'on appelle une image latente. L'étape de recuit après exposition va permettre de révéler cette image en catalysant la réaction chimique qui va conduire au changement de solubilité des zones exposées. Ainsi selon le type de résine (positive ou négative), les zones exposées deviennent solubles (résine positive) ou insolubles (résine négative) dans le développeur. Le contrôle de la température de ce recuit est primordial. En effet il faut que la température soit suffisante pour déclencher la réaction chimique, et dans le même temps il faut empêcher toute diffusion des espèces catalytiques vers les zones non exposées.

- **5/ Développement**

Après refroidissement, la plaque est recouverte d'une solution de développeur aqueux basique, le TMAH (Hydroxyde de TetraMéthylAmmonium). Le développement va alors entraîner la dissolution de la résine dans les zones définies lors de l'étape d'exposition. A la fin de cette étape, on retrouve l'image du masque transférée dans le film de résine. Les zones de la couche située sous la résine et qui ont été mises à nues vont ensuite pouvoir subir un traitement spécifique, comme une gravure par plasma. Lorsqu'un BARC est employé, il doit également être supprimé dans les zones concernées. On peut dans ce cas utiliser un BARC dit

" développable " qui se dissout dans le développeur. Mais le cas le plus courant consiste à retirer le BARC par une étape de gravure plasma. On parle alors d'ouverture BARC.

Ces différentes étapes (dépôts, recuits, exposition,...) impliquent un temps de passage non négligeable dans un procédé de fabrication. Le temps passé par une plaque en lithographie représente environ 60% du temps total de la fabrication, de l'étape initiale jusqu'aux tests finaux.

La photolithographie est une étape importante dans le sens où c'est elle qui va déterminer la dimension finale qu'il sera possible d'atteindre pour le transistor. Dans le cas d'un transistor MOS, la dimension la plus petite est fixée par la longueur de la grille. A l'heure actuelle, les longueurs de grilles sont de l'ordre de 40 nm. Afin de suivre la feuille de route préconisée par l'ITRS, la photolithographie devra être capable d'imprimer des motifs de l'ordre de 20 nm d'ici 2013. Pour y parvenir, il est nécessaire d'améliorer les techniques de lithographie actuelle, ce qui entraîne dans le même temps une évolution des résines photosensibles et l'apparition de nouvelles contraintes notamment vis-à-vis des étapes suivantes comme la gravure plasma.

I.2.2 Les enjeux en photolithographie

Comme évoqué précédemment, le transistor est l'unité de base de tout composant électronique. L'objectif majeur en lithographie est de parvenir à des dimensions toujours plus faibles afin d'augmenter la densité d'intégration et de fabriquer des transistors toujours plus rapides. La taille de référence utilisée pour identifier les différentes générations de transistor, appelée nœud technologique, a été définie comme étant la demi-distance entre deux cellules de mémoire DRAM. Pour chacun de ces nœuds technologiques, un cahier des charges a été établi par l'ITRS¹¹, ce qui constitue une véritable feuille de route pour la photolithographie (Tableau I.1). Il faut également noter que pour chaque nœud technologique, la plus petite dimension à réaliser est celle de la grille.

Année	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Nœud technologique	65	57	50	45	40	36	32	28	25
Taille de la grille après lithographie (nm)	42	38	34	30	27	24	21	19	17
Épaisseur de résine (nm)	105-190	90-160	80-145	70-130	60-115	55-100	50-90	45-80	40-75
Rugosité des motifs (3σ)	3.4	3	2.7	2.4	2.1	1.9	1.7	1.5	1.3
Diamètre des substrats (mm)	300	300	300	300	300	450	450	450	450

Tableau I.1 : Feuille de route pour la lithographie définie par l'ITRS (en jaune les solutions sont en développement, en rouge les solutions sont inconnues).

Le premier critère en photolithographie reste la résolution, c'est-à-dire la plus petite dimension qu'il est possible d'atteindre. Malgré les progrès importants réalisés au cours de ces dernières années, les performances obtenues en lithographie optique ne sont pas toujours suffisantes. Ainsi une étape supplémentaire a été introduite afin de réduire les dimensions obtenues en lithographie. On utilise à cette fin une étape de gravure plasma. Cette technique, appelée "resist trimming", consiste à éroder latéralement la résine par une gravure isotrope afin de réduire le dimensionnel des motifs.

Un deuxième enjeu important est la diminution des épaisseurs de résine utilisées. Afin de pouvoir jouer son rôle de masque à la gravure ou à l'implantation, la résine doit avoir une épaisseur suffisante. Néanmoins la diminution des dimensions implique de réduire cette épaisseur, faute de quoi les facteurs de forme deviendraient trop important. Le facteur de forme A est défini comme le rapport de la hauteur d'un motif sur sa largeur (Figure I.9).

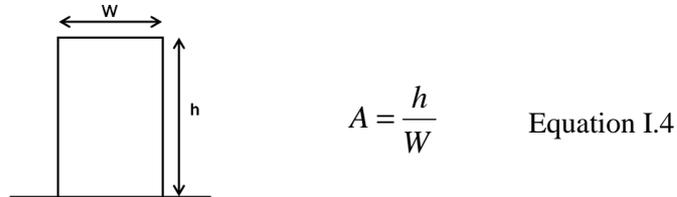


Figure I.9 : Définition du facteur de forme

Un facteur de forme trop important peut entraîner des problèmes de tenue mécanique des motifs (pattern collapse en anglais)¹².

La diminution de l'épaisseur de résine est un réel problème pour les étapes d'intégration comme la gravure plasma et l'implantation ionique. Une épaisseur de départ plus faible, combinée à une dégradation importante du matériau pendant l'intégration, engendre des problèmes de masquage insuffisant qui s'accroissent au fil des technologies.

Un autre aspect qu'il faut également prendre en compte est la rugosité des motifs. Les valeurs établies, indiquées dans le tableau I.1, sont de plus en plus difficiles à atteindre au fil des technologies. Pour caractériser ces phénomènes en microélectronique, on utilise la notion de LER (Line Edge Roughness) et de LWR (Line Width Roughness). Le LWR caractérise l'évolution du CD le long d'une ligne, et le LER quantifie la déviation d'un bord de motif par rapport à sa valeur moyenne (Figure I.10)

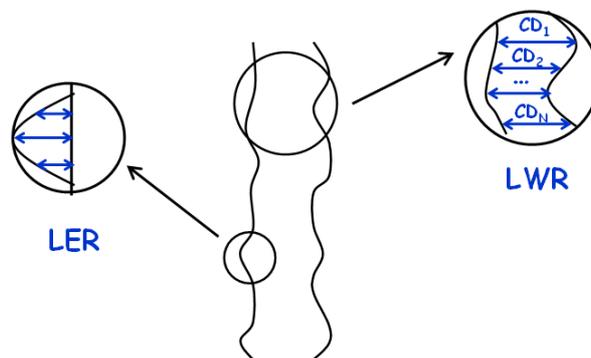


Figure I.10 : Illustration des phénomènes de LER et LWR sur une ligne de résine

La notion de rugosité des motifs, si elle n'était pas un problème dans les technologies antérieures, apparaît aujourd'hui comme un facteur de plus en plus limitant. En effet une rugosité trop importante après lithographie risque d'être transférée dans les couches actives du dispositif au cours des différentes étapes de gravure plasma. Les conséquences de ce phénomène sont des dysfonctionnements électriques du dispositif final (Figure I.11). Ainsi les courants de fuite augmentent de manière significative avec la valeur du LWR¹³. De plus cet effet est encore plus sensible lorsque l'on se déplace vers les dimensions les plus petites.

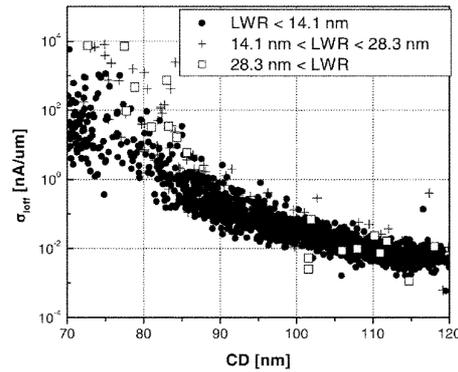


Figure 1.11 : Impact du LWR sur le courant de fuite (I_{off}) d'un transistor MOS¹³

Afin de répondre aux exigences de l'ITRS et continuer la miniaturisation, les techniques de lithographie continuent d'évoluer et l'introduction de nouveaux procédés sont à prévoir.

1.2.3 Evolution de la photolithographie

La résolution du procédé photolithographique dépend essentiellement de deux grands facteurs : la performance de l'outil d'exposition utilisé et le type de procédé utilisé.

Afin de diminuer la résolution en lithographie optique, la solution privilégiée en accord avec le critère de Rayleigh (Equation I.3) depuis maintenant plusieurs années a été de diminuer la longueur d'onde d'exposition. Ainsi, les premiers procédés utilisaient une longueur d'onde de 436 nm, la source utilisée étant alors une lampe à vapeur de mercure. Les meilleures résolutions avec cette longueur d'onde ne dépassaient alors pas le micron. Au début des années 90, la longueur d'onde est passée à 365 nm, pour une résolution maximale de 600 nm. Au milieu des années 90, la photolithographie est entrée dans le domaine des UV profonds (Deep UV) avec la mise en place de la longueur d'onde 248 nm. La lampe à vapeur de mercure a alors été remplacée par un laser (de type KrF), et un nouveau type de résine photosensible a vu le jour, les résines à amplification chimique. Cette évolution a permis, avec ensuite le passage à une longueur d'onde de 193 nm (laser ArF), d'atteindre des dimensions de l'ordre de 45 nm. En parallèle de cette diminution de longueur d'onde, l'ouverture numérique des outils d'exposition (NA) a également augmenté.

Cette dernière longueur d'onde marque un tournant dans l'évolution de cette technologie. En effet l'idée un temps abordée de passer ensuite à une longueur d'onde à 157 nm a été rapidement abandonnée, notamment en raison des nombreux problèmes rencontrés dans le développement de nouvelles résines adaptées à cette longueur d'onde^{14,15}. La disponibilité des matériaux constituant les optiques a également été un point bloquant.

Pour pallier ce problème et continuer la réduction des dimensions, et en attendant que de nouvelles techniques de lithographie soient matures, la photolithographie à 193 nm a été poussée dans ses retranchements grâce à la mise au point de la lithographie par immersion. L'utilisation d'un milieu liquide (de l'eau aujourd'hui, des liquides à fort indice étant à l'étude) en remplacement de l'air permet d'augmenter l'indice de réfraction. Ainsi on augmente l'ouverture numérique de l'appareil diminuant ainsi la résolution, toujours selon le critère de Rayleigh.

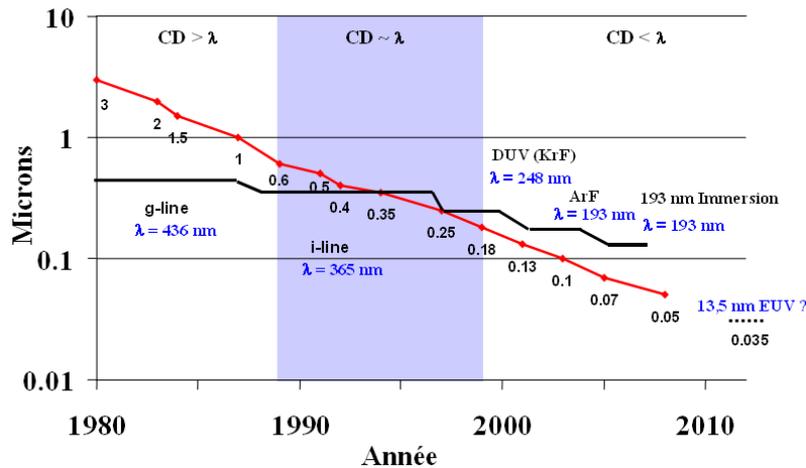


Figure I.12 : Evolution des dimensions réalisées en lithographie et des longueurs d'onde utilisées

Néanmoins, si on a pu repousser les limites de la lithographie optique conventionnelle plus loin qu'il n'était initialement prévu, il est aujourd'hui établi qu'il faudra faire appel à de nouvelles techniques de lithographie pour la réalisation du nœud 32 nm (ce qui correspond à une longueur de grille de l'ordre de 20 nm) et surtout pour les nœuds inférieurs (22 nm). On pourra citer parmi les candidats potentiels la lithographie par extrême UV (EUV, $\lambda = 13.5$ nm), la lithographie par faisceau d'électrons (lithographie e-beam) et la lithographie par nano-impression (nanoimprint).

- **Lithographie Extrême UV (EUV)**

Cette technique de lithographie utilise une longueur d'onde d'exposition de 13.5 nm. Une telle longueur d'onde implique des modifications importantes du système d'exposition, la plupart des matériaux étant absorbants à 13.5 nm. Les masques et optiques en quartz sont abandonnés et on travaille en réflexion avec des miroirs. De plus l'ensemble du système doit être placé sous vide pour conserver une intensité suffisante du flux EUV. Cette technologie rencontre actuellement des problèmes qui empêchent les outils existant de dépasser le stade de prototypes. On peut citer la puissance insuffisante des sources disponibles, la résolution insuffisante et la rugosité importante des résines ou encore la contamination des optiques. Cette technique ne devrait pas être utilisable avant le nœud 22 nm.

- **Lithographie électronique (e-beam)**

La lithographie électronique est une lithographie sans masque. Les motifs sont directement imprimés par un faisceau d'électrons. Le grand avantage de cette technique est qu'elle permet d'obtenir une excellente résolution (quelques nm dans un matériau tel que le PMMA). Le point bloquant est que c'est une technique généralement assez lente, et donc inadaptée pour des applications de production. De nouvelles améliorations (faisceaux multiples) sont actuellement à l'étude afin d'augmenter le rendement de cette technique.

- **Lithographie par nano-impression**

La lithographie par nano-impression consiste à imprimer des motifs par pressage d'un moule sur un film de résine. Les problèmes rencontrés dans cette technique viennent principalement de la mise en contact du moule avec la résine. L'adhérence de la résine au moule, des phénomènes de structures parasites se formant par capillarité ou encore les problèmes d'alignement, sont des sujets étudiés actuellement.

L'intérêt de cette technique est de pouvoir atteindre des résolutions très basses pour un coût bien inférieur aux autres techniques de lithographie.

L'évolution de ces techniques de lithographie n'est pas sans conséquence sur le procédé et les matériaux utilisés. Ainsi, les résines photosensibles ont dû évoluer considérablement pour répondre aux exigences du procédé lithographique. Cette évolution a alors apporté son lot de problèmes et de limitations qui sont allés au-delà du champ de la lithographie. L'introduction de nouveaux matériaux a été également problématique pour les étapes d'intégration.

I.3 Les résines photosensibles

La photolithographie permet d'imprimer des motifs dans une couche de résine photosensible déposée sur un substrat. Les motifs ainsi créés vont alors servir de masque lors des étapes technologiques suivantes comme la gravure plasma ou l'implantation ionique. Les plateformes chimiques développées sont de plus en plus complexes afin de répondre aux exigences de la miniaturisation. Les résines doivent non seulement satisfaire aux critères de la photolithographie, mais également à celles des étapes suivantes.

Les résines photosensibles sont des formulations extrêmement complexes qui sont les fruits d'intenses travaux de recherche et de développement pour répondre à des exigences draconiennes. Les résines sont devenues des produits technologiques à très forte valeur ajoutée, dont le prix de vente peut atteindre les 1500 \$ le litre. Devant le très fort développement de la lithographie à 193 nm, le marché mondial des résines a augmenté de 14.5% pour la seule année 2007. Cette augmentation s'est traduite par un bond de 4.2% du volume consommé dans le monde. La prévision pour 2008 est toujours à la hausse (6% par rapport à 2007), même si ce phénomène devrait en partie être compensé par le ralentissement de l'entrée de nouvelles technologies.

En photolithographie, le premier critère de sélection d'une résine est sa résolution, c'est-à-dire sa capacité à imprimer les dimensions souhaitées. Ensuite, il est capital que la résine présente une sensibilité suffisante au rayonnement (pour limiter les temps d'exposition) et également une transparence adéquate afin d'éviter toute inhomogénéité de l'intensité lumineuse lors de l'exposition. Aussi on pourra citer d'autres paramètres importants en lithographie tels que le contraste, la rugosité de ligne ou l'adhérence au substrat. Ces différents critères ont entraîné des modifications importantes des chimies des résines, notamment lors du passage à la lithographie à 193 nm, induisant indirectement d'autres problèmes notamment pour l'étape de gravure.

Une fois l'étape de lithographie terminée, les résines vont subir les étapes dites d'intégration que sont la gravure plasma et l'implantation ionique. Pour jouer correctement son rôle de masque à la gravure, une résine doit être la moins réactive possible vis-à-vis de ces étapes. Cette tâche est rendue plus ardue par deux points critiques. Le premier est que du fait de l'évolution de la lithographie,

l'épaisseur du masque de résine diminue fortement. Le deuxième point est que les résines développées pour satisfaire aux derniers procédés lithographiques ont une résistance très inférieure aux plasmas que par le passé. Plus d'informations sur la résistance à la gravure des résines seront données dans le chapitre IV de ce manuscrit.

Les résines photosensibles apparaissent donc comme des matériaux clés dans les deux grandes étapes de fabrication des transistors que sont la photolithographie et la gravure plasma. Nous allons à présent donner plus de détails sur l'évolution de ces matériaux ainsi que sur leur composition.

I.3.1 Les premières générations de résines

Le point de départ du développement de matériaux pour la photolithographie remonte à la synthèse du premier polymère photosensible par les laboratoires Kodak. Le polymère, le poly(vinyl cinnamate), subissait une réticulation lors de l'insolation sans nécessité d'ajouter un agent de réticulation. Cette première résine était donc une résine négative. Cette résine présentait une bande d'absorbance entre 365 et 436 nm. Néanmoins elle n'a jamais été utilisée pour la fabrication de circuits intégrés. La première résine permettant cette fabrication fût la résine KTRF ("Kodak Thin Film Resist"). La résine, également négative, contenait un composé photosensible (un diazoture) à 365 nm qui entraîne la réticulation du polymère après insolation. Le principal inconvénient de cette résine était un gonflement des motifs pendant l'étape de développement. Ce phénomène reste un handicap majeur pour toutes les résines négatives.

Néanmoins s'il fallait retenir une résine particulière qui a marqué le développement de ces matériaux, ce serait la résine Novolac introduite au début des années 90. Cette résine, sensible à 365 nm, était composée (Figure I.13) d'un polymère (Poly (phénol)) et d'un composé photosensible (PAC), la Diazonaphtoquinone (DNQ), ce dernier agissant comme un inhibiteur de dissolution pour le poly (phénol).

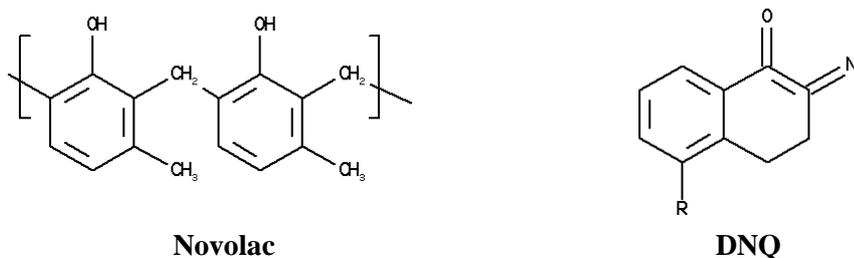


Figure I.13. : Formules de la résine Novolac et de la DNQ

Pendant l'exposition la DNQ se réarrange en un produit hautement soluble dans le développeur aqueux basique (Figure I.14), permettant ainsi la dissolution des zones exposées. De ce fait la résine Novolac était une résine positive et était notamment connue pour avoir une très bonne tenue à la gravure, grâce à la présence de cycles benzéniques dans sa structure.

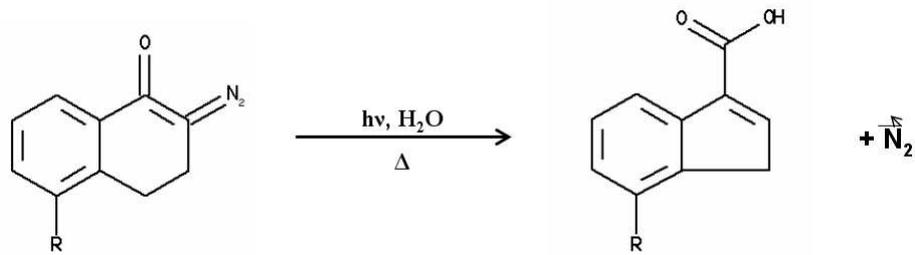


Figure I.14 : Modification de l'inhibiteur de dissolution pendant l'exposition

Le passage à la longueur d'onde 248 nm (UV profonds) a entraîné un changement important dans le mécanisme de réaction des résines photosensibles. Le principe de base d'une résine photosensible est de subir une réaction chimique lorsqu'elle est exposée à la lumière, par l'intermédiaire d'un composé photosensible. Or la diminution de la longueur d'onde d'exposition entraîne une diminution de la quantité de photons. Ainsi pour une même dose, ces derniers sont plus énergétiques mais moins nombreux et la résine Novolac était alors trop peu sensible. Ce constat a entraîné le développement du mécanisme de l'amplification chimique. L'idée de base est qu'un seul photon doit pouvoir engendrer plusieurs événements chimiques dans la résine.

Pour cela on ajoute à la résine un composé photosensible, appelé photogénérateur d'acide (ou PAG). Lors de l'exposition, les photons provoquent la dissociation du PAG, créant ainsi un acide. Cet acide sert alors de catalyseur pendant la réaction chimique (on parle de réaction de déprotection) que subit la résine lors de l'étape de recuit après exposition. Le mécanisme d'amplification chimique permet de régénérer l'acide après réaction, permettant ainsi de créer une réaction en cascade. Les résines photosensibles développées pour ce mécanisme sont alors appelées résines à amplification chimique.

I.3.2 Les résines à amplification chimique

I.3.2.1 Composition

Une résine à amplification chimique peut se résumer à un polymère dilué dans un solvant et formulé avec différents additifs. Le solvant (généralement du PGMEA, Poly Propylène Glycol Methyl Ether Acetate) représente 90% de la masse totale de la solution de résine.

- **Le polymère :**

Il représente environ 95% de la masse sèche (et donc du film) d'une résine. C'est le polymère qui apporte à la résine ses différentes caractéristiques telles que les performances lithographiques, la stabilité thermique ou encore la résistance à la gravure. Il est composé de différents monomères qui vont permettre de répondre aux différents critères technologiques.

- **Le composé photogénérateur d'acide (PAG) :**

Le polymère de la résine ne réagit pas directement avec les photons lors de l'étape d'exposition. C'est le PAG qui réagit avec les photons, entraînant sa dissociation et la formation d'acide¹⁶ H⁺. Le PAG est un composant essentiel qui doit répondre à plusieurs critères : sensibilité à la longueur d'onde d'exposition, rendement suffisamment élevé pour garantir une bonne sensibilité de la résine, compatibilité avec la matrice polymère (solubilité), faible absorbance à la longueur d'onde d'exposition, stabilité thermique. Les concentrations de PAG dans les résines sont généralement de l'ordre de 2-3% de la masse sèche totale (4-5% au maximum).

On peut retrouver les mêmes PAG dans les résines 248 et 193 nm. De plus on peut retrouver dans certaines résines non pas un mais deux PAG différents.

Un type de PAG couramment utilisé sont les sels de sulfonium tel que le triphényl sulfonium triflate (Figure I.15). Ce PAG est de type ionique.

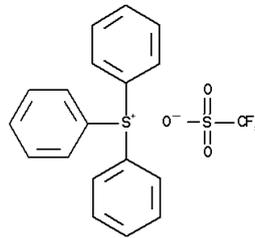


Figure I.15 : Exemple de PAG ionique, le triphényl sulfonium triflate

On peut également noter l'existence de PAG non ioniques, tel que le 2,2-bis-(4-bromobenzène)propane.

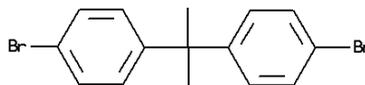


Figure I.16 : Exemple de PAG non ionique, le 2,2-bis-(4-bromobenzène)propane

- **Le quenceur**

L'acide formé par la photosensibilisation du PAG pendant l'exposition va diffuser dans la résine. Cette diffusion est nécessaire pour avoir une réaction avec le polymère sur l'ensemble des zones exposées. Néanmoins, l'acide peut également diffuser dans des zones non exposées, et engendrer ainsi des déformations des motifs. Le quenceur est un composé basique introduit en très petite quantité dans la résine qui permet d'inhiber les acides et éviter ainsi les déformations des motifs et les variations de CD. Ce phénomène est d'autant plus important à contrôler quand on s'approche des très petites dimensions.

Outre ces trois principaux composants, on peut également trouver dans les résines d'autres additifs tels que des agents plastifiants ou des surfactants. Les résines étant le produit d'importants travaux de recherche et développement, leur composition exacte n'est connue que par les fabricants.

I.3.2.2 Les résines 248 nm

L'utilisation de la longueur d'onde 248 nm a requis une modification de la chimie des polymères utilisés. En effet, à cette longueur d'onde, les polymères utilisés pour la génération précédente (résine Novolac) étaient devenus trop absorbants à 248 nm (Figure I.17). Une résine doit en effet être suffisamment transparente à la longueur d'onde de travail pour garantir une exposition homogène du film sur l'intégralité de son épaisseur ($Abs(\lambda) \leq 0.1-0.15 \mu\text{m}^{-1}$).

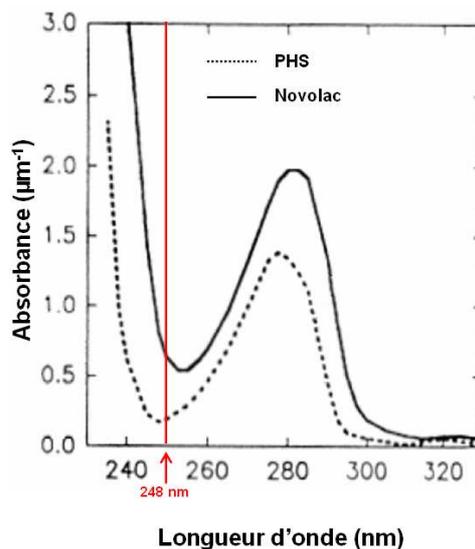


Figure I.17 : Comparaison des absorbances des résines Novolac et Poly (hydroxystyrène) à 248 nm⁴

Outre le critère de transparence, la résine doit également satisfaire aux autres exigences telles que la résistance à la gravure ou l'adhérence au substrat. La difficulté croissante de trouver des polymères répondant à tous les critères a entraîné l'adoption d'une nouvelle stratégie dans la construction des résines. Les travaux de G. Willson^{17,18} ont introduit l'idée de construire les résines selon un concept modulaire (Figure I.18). Dans ce cas le polymère est composé de plusieurs modules, chacun remplissant un rôle spécifique : résistance à la gravure, groupe acide et groupement protecteur greffés sur la chaîne principale. Tous ces modules doivent être transparents à la longueur d'onde de travail.

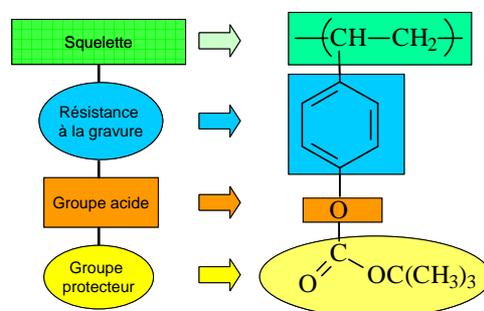


Figure I.18 Construction d'une résine à amplification chimique

Ces travaux ont abouti au développement d'une résine sous la forme d'un copolymère Poly(hydroxystyrène) (PHS) et poly(p-t-butoxycarbonyl oxystyrène) (PBocST) (Figure I.19). Cette résine, commercialisée sous le terme APEX, présentait une absorbance faible à 248 nm, ainsi qu'une bonne résistance à la gravure grâce à la présence de cycles benzéniques et leur faible teneur en oxygène. Deux types de matériaux ont ensuite été développés à partir de cette résine qui présentait une réactivité intermédiaire. Des polymères à faible énergie d'activation (haute réactivité) et à forte énergie d'activation (faible réactivité) ont alors été développés. Dans le premier cas, la réaction d'amplification chimique se produit au moins en partie pendant l'étape d'exposition, minimisant ainsi les risques de contamination avant l'étape de PEB. Dans le cas des résines à haute énergie d'activation, les différents recuits du procédé lithographique se font à des températures élevées. Cela permet notamment d'effectuer le recuit après couchage à des températures supérieures à la température de transition vitreuse du polymère^{19,20}. Ces évolutions ont notamment conduit au développement des résines de type ESCAP (Environmentally Stable Chemically Amplified Positive), qui sont des résines de type annealing (Figure I.20).

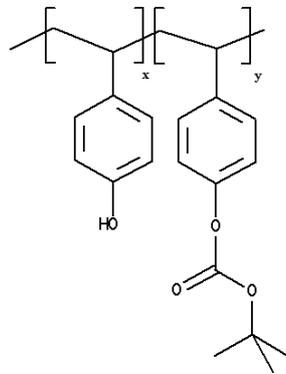


Figure I.19 : Copolymère PHS/ PBocST

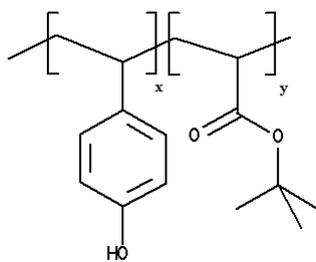


Figure I.20 : Résine de type ESCAP

Ces résines sont donc des résines dites à amplification chimique. Selon le principe général décrit précédemment, l'exposition à 248 nm entraîne une dissociation du PAG et la génération d'acide H^+ . L'acide généré réagit alors, pendant l'étape de PEB, avec le groupement protecteur de la résine. A l'issue de la réaction cet acide est régénéré et peut continuer à engendrer d'autres réactions de déprotection. Le mécanisme de l'amplification chimique avec un polymère de type poly(p-t-butoxycarbonyl oxystyrène) (PBocST) est présenté sur la figure I.21.

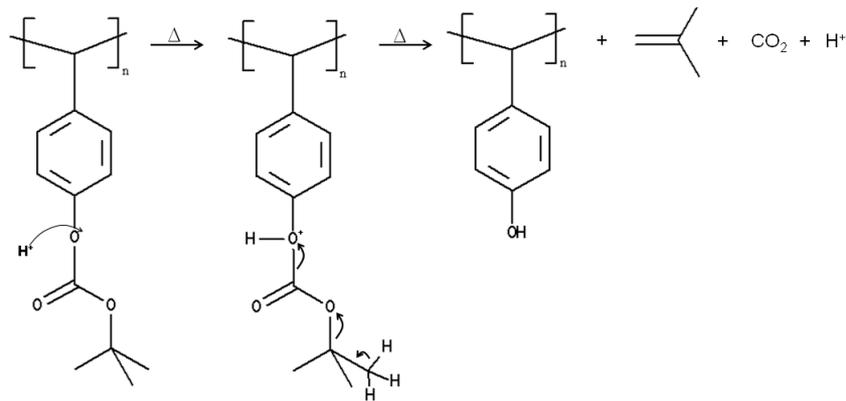


Figure I.21 : Mécanisme d'amplification chimique d'une résine 248nm

I.3.2.3 Les résines 193nm

Lors du passage à une longueur d'onde d'exposition de 193 nm, les matériaux développés pour la lithographie à 248 nm se sont révélés trop absorbant pour être utilisés à cette nouvelle longueur d'onde (Figure I.22). Cette absorbance est due à la présence de doubles liaisons C=C dans le polymère. Des chimies de résines à base d'acryliques ont ainsi été développées²¹.

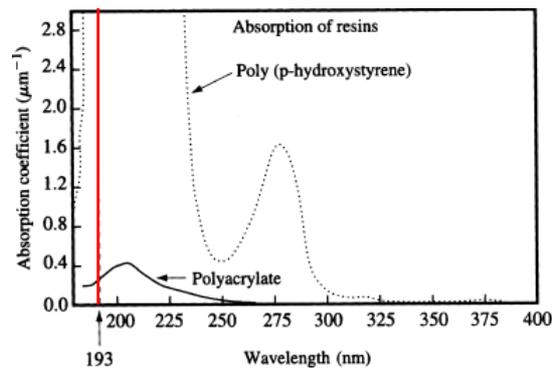


Figure I.22 : Absorbance des résines 193 et 248 nm

La première résine 193nm a été mise au point par IBM en 1993²². La résine, présentée sur la figure I.23, est un terpolymère méthacrylate de tertiobutyle (tBuMA) / méthacrylate de méthyle (MMA) / acide méthacrylique (MAA). L'inconvénient de ce type de résine de première génération était leur très faible résistance à la gravure, due notamment à la quantité importante d'oxygène dans la résine.

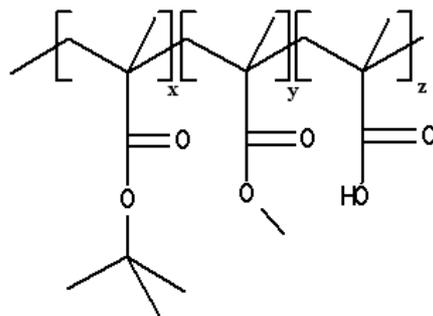


Figure I.23 : 1^{ère} génération de résine 193 nm (IBM version 1)

Afin de renforcer la résistance à la gravure de ces matériaux, l'incorporation d'unités alicycliques a été proposée par Fujitsu en 1992²³. Un exemple de résine basée sur cette chimie est présenté sur la figure I.24. Plus de détails sur la résistance à la gravure des résines 193 nm seront donnés dans le chapitre IV de ce manuscrit.

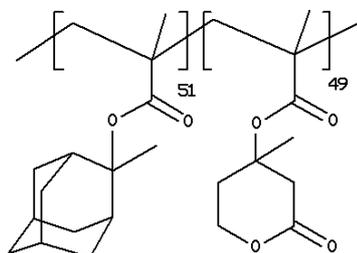


Figure I.24 : Résine 193 nm AZ/Clariant

Dans le cas des résines 193 nm méthacrylates, la réaction d'amplification chimique est détaillée sur la figure I.25.

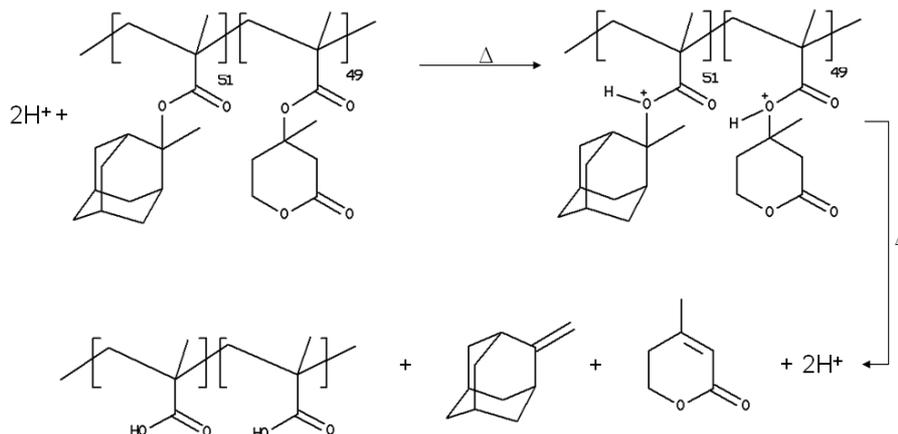


Figure I.25 : Réaction d'amplification chimique pour une résine 193 nm

L'élaboration d'une résine 193 nm repose sur le même principe mis en place pour les résines 248 nm qui consiste à ajouter à la chaîne polymère des modules apportant chacun les fonctionnalités nécessaires à la résine. Les résines 193 nm peuvent ainsi être schématisées comme un terpolymère.

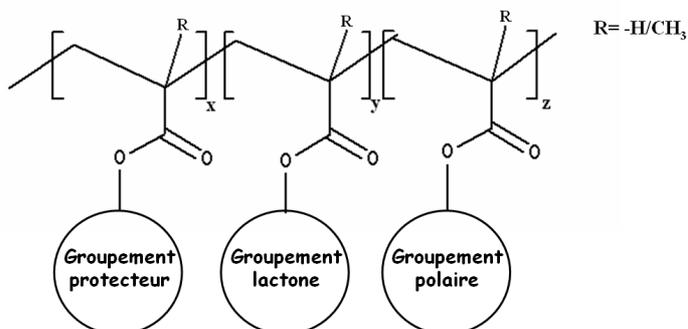


Figure I.26 : Structure générale d'une résine 193nm

- Groupement protecteur : c'est le groupement qui réagit avec l'acide pendant l'étape de PEB. La température de cette étape va dépendre de l'énergie d'activation de ce groupement. De plus il est pensé pour améliorer la résistance à la gravure de la résine.

- Groupement lactone : il permet d'augmenter la solubilité de la résine dans le développeur aqueux basique et également d'ajuster la température de transition vitreuse.

- Groupement polaire : il permet de contrôler l'adhérence du polymère sur le BARC et la solubilité de la résine dans le développeur. Sa structure est également ajustée pour augmenter la résistance à la gravure.

De nombreux travaux ont proposé différentes versions de résines présentant différents groupements latéraux^{24,25,26,27}.

Comme évoqué précédemment, les résines sont notamment utilisées comme masque pendant la gravure plasma. Cette étape va être présentée dans la suite de ce chapitre.

I.4 La gravure plasma

La gravure plasma^{28,29} a été introduite en microélectronique dans les années 70 et s'est depuis imposée dans de nombreuses étapes de fabrication des circuits intégrés. Cette technique permet de transférer des motifs de l'ordre de la dizaine de nanomètres, préalablement définis par lithographie, dans tous types de matériaux (isolants, semi-conducteurs et conducteurs). Son principal avantage par rapport à la gravure humide est son anisotropie, c'est-à-dire sa capacité à graver un matériau selon une direction précise.

La gravure par plasma résulte d'une synergie entre deux mécanismes complémentaires : la gravure chimique et la gravure physique. Ce paragraphe est destiné à la présentation des plasmas et de leur application en microélectronique. Les différents mécanismes, les critères et les enjeux de cette étape seront présentés.

I.4.1 Le plasma : le 4^{ème} état de la matière

La notion de plasma a été introduite par Langmuir en 1923. Ce 4^{ème} état de la matière, que l'on retrouve dans les étoiles et le milieu interstellaire, constitue la majorité de notre univers (environ 99%). Le plasma est défini comme étant un milieu gazeux ionisé électriquement neutre contenant des ions (cations et anions), des électrons et des neutres (atomes, molécules et radicaux).

On distingue deux types de plasma, selon sa température :

- les plasmas "chauds" : plasma thermonucléaire dont la température est de l'ordre de 5.10^7 K
- les plasmas "froids" dont la température est inférieure à 50 000 K

Les plasmas utilisés en microélectronique sont de type froid. Selon que les températures des électrons, des ions et des neutres sont différentes ou non on distingue deux types de plasmas froids. Dans le cas où ces températures sont les mêmes, on parle de plasma en équilibre thermodynamique

local (ETL) comme par exemple les arcs électriques ou les torches plasma. Dans le cas d'un plasma hors ETL, la température des électrons (qqes 10^5 K) est très nettement supérieure à la température des ions et des neutres (~ 300 K). En effet, la masse des électrons étant 10^5 fois plus faible que celle des ions leur mobilité est très importante. De plus ils ne transmettent qu'une petite partie de leur énergie cinétique lors de chocs élastiques avec les neutres. Les plasmas utilisés en microélectronique font partie de cette dernière catégorie.

Un plasma est généralement défini par son degré d'ionisation α :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_n} \quad \text{Equation I.5}$$

Avec n_i : densité ionique et n_n : densité des neutres

On parle de plasma fortement ionisé pour un degré d'ionisation proche de 1. Les plasmas utilisés dans le cadre de cette thèse sont des plasmas faiblement ionisés ($\alpha \approx 10^{-3}$) et basse pression (qqes mTorr).

Par définition un plasma est électriquement neutre (à l'échelle macroscopique), car les densités d'électrons et d'ions sont pratiquement identiques ($n_e \approx n_i$). Quand un déséquilibre de charges se produit dans un plasma, des forces électrostatiques apparaissent et un mouvement de charges se met en place afin de rétablir la neutralité du milieu. Si la neutralité d'un plasma est vérifiée au plan macroscopique, cela n'est plus vrai en dessous d'une certaine échelle. En effet, une charge électrostatique voit son potentiel écranté par les autres charges à partir d'une distance caractéristique appelée longueur de Debye (λ_D). Un plasma peut-être considéré comme neutre pour des distances supérieures à la longueur de Debye qui est, pour les plasmas de gravure, de l'ordre de quelques microns. Une caractéristique importante des plasmas générés dans les réacteurs de gravure est qu'ils sont confinés par les parois. Cette perturbation tend à faire perdre au plasma sa neutralité macroscopique. Ce dernier va alors répondre en formant ce qu'on appelle des gaines de charge d'espace, les gaines électrostatiques.

I.4.1.1 Les gaines électrostatiques

Comme évoqué dans le paragraphe précédent, les électrons sont donc beaucoup plus mobiles que les ions. De ce fait, le flux d'électrons qui va se perdre sur les parois est beaucoup plus important que le flux d'ions. Ainsi le plasma perd ses électrons lorsqu'il est confiné. Afin de garder sa neutralité macroscopique, le plasma se porte à un potentiel positif par rapport aux parois, c'est le potentiel plasma noté V_p . Il se crée donc une différence de potentiel entre le plasma et les parois dans une zone de charge d'espace positive ($50\mu\text{m}$ à 1cm) qu'on appelle gaine électrostatique (figure I.27). La densité ionique (n_i) dans cette gaine devient supérieure à la densité électronique (n_e). En conséquence les électrons se retrouvent confinés à l'intérieur du plasma par cette barrière de potentiel. L'autre effet de ces gaines est d'accélérer les ions positifs vers les parois du réacteur.

Seuls les électrons les plus énergétiques (dont le potentiel est supérieur au potentiel plasma V_p) pourront traverser la gaine et venir se perdre sur les parois. Le potentiel plasma s'ajuste alors afin que le flux d'ions et d'électrons qui se perdent sur les parois soit le même, ce qui assure la neutralité du plasma. La valeur de ce potentiel plasma est de l'ordre d'une dizaine d'eV.

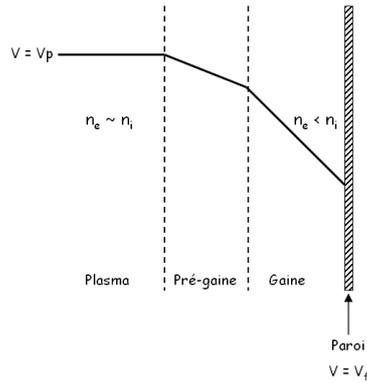


Figure I.27 : Illustration de la chute de potentiel au contact des parois

Un point très important de ces gaines est le phénomène d'accélération des ions positifs. En général, la puissance électrique déposée dans un plasma est absorbée par les électrons mobiles. Les électrons décélérant dans la gaine vont alors dissiper une partie de leur énergie cinétique et charger ainsi la gaine électrostatique. L'énergie cinétique est alors convertie en énergie potentielle, qui va à son tour être dissipée par les ions (qui gagnent de l'énergie cinétique) en chauffant les parois du réacteur. La conséquence de ce phénomène est que les ions du plasma sont accélérés vers les parois (et donc aussi vers le substrat) avec une incidence normale. Cette caractéristique est très importante pour expliquer le caractère directionnel de la gravure plasma.

La condition indispensable à la formation d'une gaine de charge d'espace positive est que la densité ionique devienne supérieure à la densité électronique. Pour cela il a été montré³⁰ que les ions doivent avoir une vitesse minimum U_b , appelée vitesse de Bohm. Les ions acquièrent cette vitesse dans une région du plasma présentant une faible chute de potentiel en bordure de la gaine, la pré-gaine (Figure I.27).

La vitesse de Bohm est donnée par la relation suivante :

$$U_B = \sqrt{\frac{kT_e}{M_i}} \quad \text{Equation I.6}$$

où k est la constante de Boltzmann et M_i la masse ionique

Le flux ionique bombardant les parois est donc égal au flux de Bohm Γ_B :

$$\Gamma_B = n_i \cdot U_B \quad \text{Equation I.7}$$

I.4.1.2 Le phénomène d'autopolarisation

La gaine électrostatique entraîne donc une accélération des ions positifs vers les parois et le substrat. Néanmoins ce bombardement induit est insuffisant pour la gravure de substrats tels que le silicium, de plus il est nécessaire pour certaines applications de pouvoir contrôler le bombardement ionique. Appliquer une tension continue au substrat à l'aide d'un générateur DC est impossible, car les plupart des substrats à graver sont des isolants. Par conséquent le substrat est placé sur une électrode alimentée par une excitation RF (V_{RF}), par l'intermédiaire d'une capacité qui va s'autopolariser. Ainsi

un substrat isolant apparaît simplement comme une capacité supplémentaire en série avec les capacités des gaines.

Lorsqu'on introduit dans le plasma au potentiel V_p une électrode (sans puissance RF) celle-ci va alors se comporter comme une paroi. L'électrode reçoit alors un flux d'ions et d'électrons identiques. Si maintenant on applique une puissance RF à cette électrode, elle va collecter un excès de flux d'électrons alors que le flux d'ions restera constant. Cette différence de comportement entre les électrons et les ions s'explique par le fait que les électrons répondent instantanément aux oscillations RF alors que les ions y sont insensibles et suivent uniquement la valeur moyenne du potentiel RF. Cet excès d'électrons va faire que la capacité va se charger progressivement et voir apparaître une tension négative à ses bornes. Cette tension est telle que le flux d'ions arrivant sur le substrat sur une période RF est égale au flux d'électrons. On parle alors d'autopolarisation du substrat.

La tension qui apparaît au borne de la capacité, appelé tension d'autopolarisation V_{bias} , est généralement de l'ordre de V_{RF} (qqes centaines de volts), et elle est surtout très supérieure au potentiel plasma V_p . Ainsi les ions qui bombardent le substrat sont beaucoup plus énergétiques que dans une gaine DC. L'avantage est qu'on peut directement contrôler cette énergie en jouant sur la puissance RF injectée dans l'électrode.

I.4.2 Les réacteurs de gravure

Il existe deux grands types de sources, basse et haute densité. Les réacteurs doivent répondre aux critères définis pour la gravure, et ce avec des marges de manœuvre de plus en plus restreintes. Les principaux réacteurs plasma basses pressions radiofréquence (RF) diffèrent principalement par le mode de couplage de la puissance électrique au plasma. Ce couplage peut se faire de deux façons : un couplage capacitif (RIE) et un couplage inductif (ICP, TCP).

- **Réacteurs à couplage capacitif (RIE : Reactive Ion Etching)**

Les réacteurs RIE sont les plus simples dans leur construction, et historiquement les premiers à avoir été utilisés. Ils sont constitués de deux électrodes planes. La plaque de silicium est positionnée sur une de ces deux électrodes et une tension RF est appliquée entre les deux électrodes pour créer le plasma. Le champ électrique alternatif (13.56 MHz) permet aux électrons de gagner suffisamment d'énergie pour ioniser des atomes. Les électrons ainsi libérés vont à leur tour participer à l'ionisation du gaz. Ainsi, par un effet cascade, la chambre sera remplie avec un plasma dont la température et la densité dépendront de la puissance RF appliquée ainsi que de la pression du gaz. Le plasma est séparé des électrodes et des parois par des gaines électrostatiques. Le champ RF est couplé au plasma par des capacités de gaine (d'où le terme de couplage capacitif) et ce sont ces gaines qui déterminent l'énergie des ions qui viennent bombarder le substrat. La densité ionique dans ce type de réacteur est relativement faible, de l'ordre de 10^9 à 10^{10} cm^{-3} , pour des pressions de travail comprises entre 10 et 100 mTorr. Les tensions d'autopolarisation qui se développent peuvent atteindre plusieurs centaines de volts.

Les réacteurs RIE ont des performances limitées:

- ils travaillent à forte pression (perte d'anisotropie de gravure à cause des collisions ions/neutres dans la gaine)
- forte énergie de bombardement ionique
- l'énergie des ions ne peut pas être découplée de leur densité

Afin de répondre aux limitations des réacteurs RIE, des sources haute densité dont font partie les sources à couplage inductif, ont été développées.

- **Réacteurs à couplage inductifs (ICP : Inductively Coupled Plasmas)**

Dans ce type de réacteur, le champ électrique RF est induit dans le plasma par une antenne externe, à la manière d'un transformateur. Ils permettent d'obtenir des fortes densités à basse pression. En fonction de la forme de l'antenne et de sa position, les réacteurs ICP se déclinent en différents types (TPC, DPC,...). Pour les plus classiques d'entre eux (ICP symétrique), l'antenne est enroulée autour d'un tube isolant : la source. C'est là qu'est créé le plasma par l'action d'un champ magnétique étant Le substrat peut être placé dans une chambre séparée située en dessous de la source, à quelques dizaines de centimètres, afin d'augmenter l'uniformité du plasma.

Pour créer le plasma, une forte inductance doit exister entre l'électrode et le plasma. Ici l'électrode utilisée est une antenne (bobine) enroulée autour du réacteur (figure I.28). Des courants RF importants doivent circuler dans l'antenne pour générer le plasma (courant seuil nécessaire au-delà duquel la source ne fonctionne pas en mode inductif). Le courant circulant dans l'antenne induit un champ électromagnétique au sein du gaz injecté dans la chambre de gravure. Les oscillations de ce flux magnétique induisent un champ électrique azimuthal qui entretient le plasma.

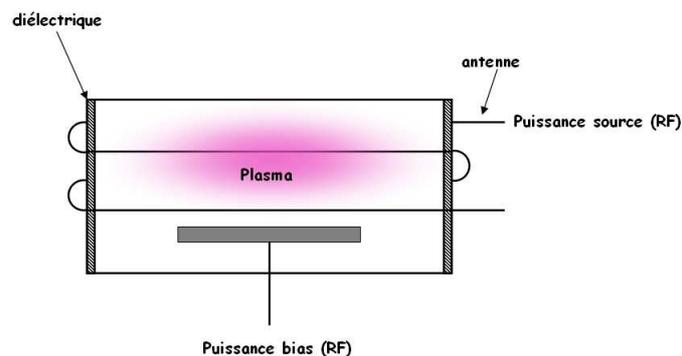


Figure I.28 : Couplage inductif

Lorsque l'on introduit une électrode (avec un substrat) dans ce plasma et que cette électrode est alimentée en puissance RF, une autopolarisation va se former comme dans un réacteur RIE. La différence ici est que le plasma dense existe déjà. La puissance RF injectée n'est pas

efficace pour ioniser le gaz, mais sert à accélérer les ions déjà existants. La puissance RF injectée au niveau de cette électrode permet donc de contrôler directement l'énergie des ions bombardant le substrat.

Le réacteur de gravure utilisé pour ce travail de thèse est de type haute densité. Son fonctionnement est décrit plus en détails dans le chapitre II de ce manuscrit.

Le tableau suivant présente les principales différences entre les sources RIE et les sources hautes densité.

Paramètres	RIE	Haute densité
Pression (mTorr)	10-1000	0.5-50
Puissance (W)	50-2000	100-3000
Fréquence (MHz)	13.56 MHz	13.56 MHz/2.45 GHz
Densité plasma (cm ⁻³)	10 ⁹ - 10 ¹⁰	10 ¹¹ - 10 ¹²
Température électronique (eV)	1-5	2-7
Energie des ions (eV)	200-500	10-200

Tableau I.2 : Comparaison des sources RIE et haute densité

I.4.3 Mécanismes de gravure

La gravure par plasma telle qu'elle est employée aujourd'hui repose en fait sur la combinaison de deux types de gravure aux effets complémentaires^{31,32} :

- La gravure chimique : action des espèces neutres
- La gravure physique : bombardement énergétique et directionnel des ions

I.4.3.1 La gravure chimique

La gravure chimique³³ intervient lorsque les espèces réactives du plasma interagissent avec la surface du matériau. Cette gravure spontanée (par opposition aux réactions de gravure qui peuvent être induites par le bombardement ionique du plasma) n'est possible que si la réaction est thermodynamiquement favorable, c'est-à-dire exothermique.

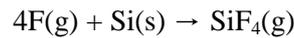
Le mécanisme de la gravure chimique est illustré sur la figure I.29 et peut se décomposer en quatre grandes étapes (exemple de la gravure du silicium par un plasma de CF₄) :

- Création d'espèces réactives dans le plasma (1) :

$$\text{CF}_4 (\text{g}) + \text{e}^- \rightarrow \text{C}(\text{g}) + 4\text{F}(\text{g}) + \text{e}^-$$
- Adsorption des espèces réactives à la surface du matériau (2) :

$$\text{Si}(\text{s}) + 2\text{F}(\text{g}) \rightarrow \text{SiF}_2(\text{s})$$

- Formation de produits de réaction volatils (3) :



- Désorption et pompage hors de l'enceinte des produits de réaction (4)

Une condition nécessaire à la gravure est la formation de produits de réaction qui soient volatils. Ainsi les chimies de gravure sont choisies de sorte à créer des produits volatils lorsqu'ils réagissent avec le matériau à graver. Par exemple, les chimies à base d'halogènes sont souvent utilisées dans la gravure du silicium car elles permettent la formation de produits de type SiX_4 . Concernant les matériaux organiques, la réaction de l'oxygène atomique sur une résine conduit à la formation de CO , CO_2 et H_2O .

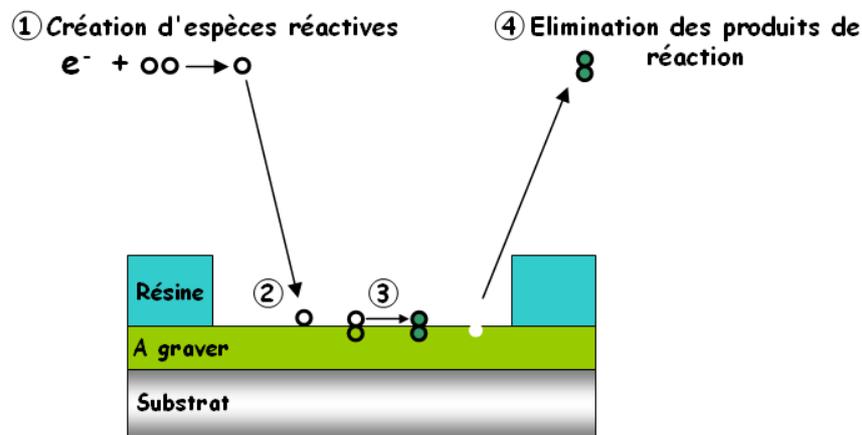


Figure I.29 : Mécanisme de la gravure chimique

L'avantage de la gravure chimique est qu'elle met en jeu une réaction entre des espèces réactives et un matériau donné. Ainsi la sélectivité de ce type de gravure est excellente, car le choix des gaz de gravure permet d'attaquer en priorité le matériau visé. L'inconvénient est que la vitesse de gravure est identique dans toutes les directions, ce qui limite très fortement l'anisotropie de ce procédé. Ce type de gravure est généralement assez lent (qqes nm/s). Enfin, la composante de gravure spontanée peut générer des déformations importantes des profils de gravure, ce qui nécessite d'ajuster les procédés pour éviter ces réactions de gravure spontanées.

I.4.3.2 La gravure physique

La gravure physique³⁴ est un bombardement énergétique et directionnel de la surface du matériau par les ions du plasma. Elle est également appelée pulvérisation physique par bombardement ionique. L'énergie des ions peut être ajustée entre le potentiel plasma (15 eV) et quelques centaines d'eV. Lorsque la surface est frappée par les ions, les atomes du matériau gravé peuvent acquérir suffisamment d'énergie pour être arrachés de la surface.

Les ions extraits du plasma et accélérés vers la surface arrivent sur celle-ci avec une certaine énergie. Lors de l'interaction avec la surface, l'ion est neutralisé et se fragmente s'il s'agit d'un ion moléculaire. Lors de l'impact d'un ion sur la surface, plusieurs phénomènes peuvent intervenir : migration d'espèces adsorbées, désorption d'espèces, déplacement d'atomes et pulvérisation (de l'énergie la plus faible à la plus importante, respectivement). Le seul mécanisme conduisant à une

gravure directe est la pulvérisation, si les ions sont assez énergétiques. Les autres processus ne peuvent aboutir à une gravure que lorsqu'ils sont associés à d'autres processus chimiques.

Le flux d'ions est accéléré et il arrive avec une incidence normale sur la surface du matériau. Ainsi la gravure physique a l'avantage d'être anisotrope. Mais contrairement à la gravure chimique, elle est généralement très peu sélective (faible différence de pulvérisation entre des matériaux différents). Ceci peut induire des dégradations en raison de la forte énergie des ions incidents.

I.4.3.3 La gravure plasma

Ainsi, la gravure plasma résulte d'une synergie entre gravure chimique et gravure physique. En effet la combinaison des deux types de gravure permet d'atteindre des vitesses de gravure de 10 à 30 fois supérieures aux vitesses obtenues avec une gravure purement chimique ou purement physique.

Lorsque ces deux phénomènes entrent en jeu, on peut distinguer deux grands types de mécanismes de gravure.

Le premier est la gravure chimique assistée par les ions. Dans ce cas le bombardement ionique va accélérer les différentes étapes du processus de gravure:

- Adsorption : le bombardement ionique peut favoriser la dissociation des neutres à la surface et augmenter le nombre de sites d'adsorption soit en créant une rugosité de surface ou soit en créant des liaisons pendantes ou encore en s'implantant en profondeur dans le matériau à graver
- Le bombardement ionique peut favoriser la formation de produits de réaction
- La désorption des produits de réaction est amplifiée par le bombardement ionique

Le deuxième mécanisme mettant en jeu gravure chimique et gravure physique est la gravure ionique réactive (ou pulvérisation activée chimiquement). Dans ce cas de figure les ions peuvent être source d'espèces réactives et ainsi contribuer à la gravure chimique. A l'approche de la surface du matériau à graver les ions vont se neutraliser et former des neutres réactifs hautement énergétiques qui participent directement à la gravure chimique de la surface. La composante physique de cette gravure (bombardement ionique directionnel) permet d'assurer une bonne anisotropie de ce procédé.

Néanmoins, la composante latérale de la gravure existe et est due à l'action chimique. Afin de limiter cette composante latérale, il est possible de jouer sur les paramètres du plasma. Outre les ions et les neutres réactifs, le plasma peut créer des espèces inhibitrices. De telles espèces peuvent venir s'adsorber sur les flancs des motifs pour former des couches de passivation. Ces couches permettent de garantir la bonne anisotropie de ce procédé en limitant l'attaque latérale du plasma.

Ces couches de passivation ont généralement comme origine le dépôt de produits de gravure peu volatils. On peut également introduire des espèces dans le mélange de gaz afin créer cette barrière protectrice. Par exemple, l'ajout de gaz fluorocarbonnés (CF_4 , CH_2F_2 ,...) permet la formation d'un dépôt polymère de type $C_xH_yF_z$.

Il existe deux mécanismes distincts pouvant expliquer la formation de ces dépôts^{35,36,37}. Une première possibilité est la redéposition directe des produits de gravure sur les flancs (Figure I.30.a). Par exemple, lors de la gravure du silicium par un plasma HBr/Cl₂/O₂, on observe le dépôt de couches du type SiCl_x et SiBr_x. Une couche de ce type ne sera pas sélective car elle peut ensuite être gravée par les espèces Cl et Br présentes dans le plasma. Néanmoins la présence d'oxygène peut conduire à l'oxydation de ce dépôt pour former du SiOCl et du SiOBr. Ces oxydes ne peuvent pas être gravés sans bombardement ionique, la couche formée est donc sélective et protège les flancs de l'attaque latérale.

La seconde possibilité est la pulvérisation de la couche réactive qui se forme au fond des motifs (Figure I.30.b). Des produits de gravure du type SiOCl peuvent ainsi être pulvérisés directement sur les flancs des motifs et entraîner la formation de la couche de passivation.

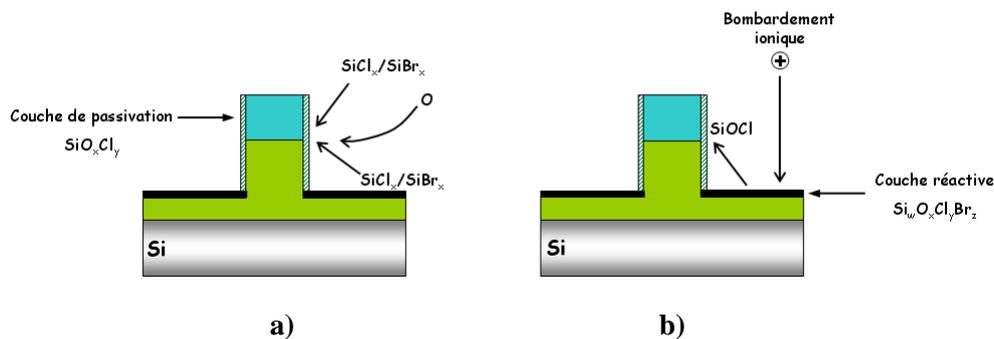


Figure I.30 : Mécanismes de formation des couches de passivation

Un autre point important à surveiller est l'augmentation de la dimension du motif du fait de ce dépôt de résine. De ce fait les couches de passivation entraînent une pente dans le profil gravé. La pente dépend directement de l'épaisseur du dépôt, ce qui est un paramètre de plus en plus critique avec la réduction des dimensions. Les gains en dimensions pouvant être de l'ordre de 10nm, ce genre de mécanisme risque de poser problème pour les technologies à venir. L'autre point négatif de ces couches est qu'elles peuvent parfois être difficiles à retirer après l'étape de gravure, et peuvent ainsi être sources de contamination.

I.4.4 Les chimies de gravure

Les chimies de gravure développées pour chaque étape sont optimisées pour respecter les différents critères de la gravure. Les chimies de gravure sont choisies de telle sorte que les produits formés soient volatils et le moins réactifs possibles vis-à-vis de la couche sous-jacente.

Il existe aujourd'hui une grande variété de matériaux à graver, et la gamme devrait encore s'élargir avec les technologies à venir. On peut notamment citer :

Pour les interconnexions : - Oxyde de silicium (SiO₂) et matériaux à faible permittivité (low k)
- Eventuellement métaux (Al, TiN, W)

Pour les grilles : - Silicium dopé, métaux (TiN, TaN...), SiO₂ (masque dur)
- Si₃N₄ (espaceurs)
- Matériaux à forte permittivité (high k) : HfO₂, HfSiO

Le tableau suivant donne une idée des différentes chimies de gravure utilisées et des produits de gravure associés :

Matériau	Chimie de gravure	Produits volatils
Silicium polycristallin (grille)	- SF ₆ , CF ₄ - HBr, Cl ₂	- SiF ₄ - SiCl ₄ , SiBr ₄
Oxyde de silicium (masque dur)	- Gaz fluorocarbonés	- SiF ₄ , CO
TiN (metal de grille)	- Cl ₂	- TiCl ₄
Matériaux organiques (Résine, BARC)	- O ₂	- CO, CO ₂ , H ₂ O

Tableau I.3 : Chimies de gravure types

I.4.5 Les différentes étapes de gravure

Le transfert des motifs après lithographie s'effectue au travers d'un empilement de plusieurs matériaux avec des épaisseurs de plus en plus fines, jusqu'à la réalisation de la grille du transistor qui est la finalité même de cet enchaînement. On parle alors d'une approche "Top-Down". Cette approche implique la gravure de plusieurs matériaux différents (Figure I.31), avec des chimies de gravure variées et avec des critères stricts à respecter pour chacune des étapes.

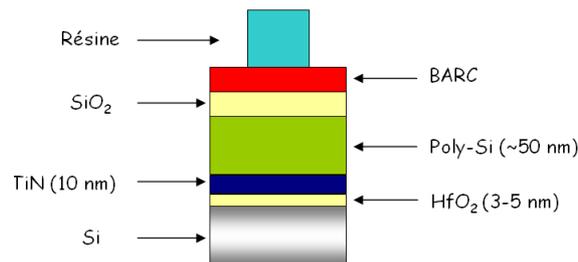


Figure I.31 : Exemple d'empilement pour la réalisation d'une grille de transistor

Selon les applications visées, le procédé de fabrication de la grille peut se faire selon deux approches de masquage (Figure I.32). La première consiste à utiliser la résine comme masque jusqu'à la gravure de la grille. La deuxième consiste à insérer au-dessus du matériau de grille une couche supplémentaire qui va servir de masque spécifiquement pour l'étape de la gravure de la grille. On parle alors de masque dur. On utilise généralement comme matériau de l'oxyde de silicium (SiO₂) ou du carbone amorphe. Actuellement pour les technologies avancées l'utilisation d'un masque dur est indispensable pour la gravure de la grille. La résine est utilisée comme masque pour les étapes d'ouverture BARC et d'ouverture masque dur.

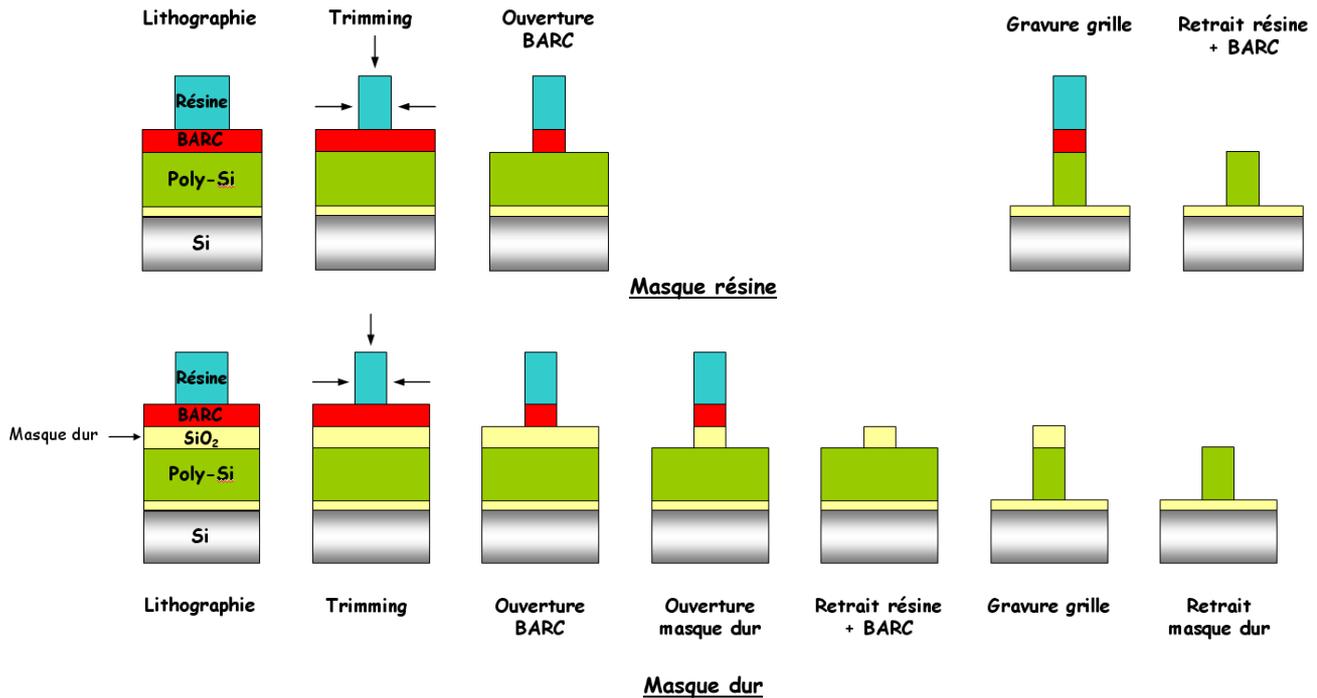


Figure I.32 : Etapes de fabrication d'une grille de transistor

- **Trimming**

L'étape de trimming doit provoquer une érosion latérale des motifs de résine définis par la lithographie. Les chimies de plasma doivent donc permettre une attaque isotrope, tout en minimisant la consommation verticale de la résine. De plus la chimie de trimming doit être sélective vis-à-vis de la couche sous-jacente aux motifs de résine. Dans le cas le plus courant où une couche de BARC est utilisée, il est presque impossible d'avoir un procédé qui soit sélectif vis-à-vis de cette couche, le BARC étant un matériau organique comme la résine. Ainsi l'étape de trimming est généralement accompagnée de l'ouverture du BARC.

L'oxygène atomique est l'espèce la plus réactive envers les polymères organiques et forme avec celui-ci des produits volatils du type H_2O , CO et CO_2 . Ainsi les chimies de trimming sont naturellement basées sur l'oxygène, qui va permettre d'apporter le caractère isotrope nécessaire à la gravure latérale.

L'oxygène seul étant trop réactif, il est accompagné d'un gaz plus inerte vis-à-vis de la résine afin de permettre un meilleur contrôle du procédé. On peut notamment utiliser des gaz fluorés (CF_4 , SF_6), de l'acide bromique (HBr) ou du dichlore (Cl_2).

Afin de privilégier la part chimique du plasma (action des neutres), le bombardement ionique doit être limité par les paramètres du réacteur.

- **Ouverture BARC**

Comme évoqué précédemment, l'ouverture du BARC est généralement réalisée en même temps que l'étape de trimming.

- **Ouverture masque dur**

L'ouverture du masque dur est réalisée avec un bombardement ionique très important. Cette étape est donc très agressive pour la résine qui doit servir de masque pour cette étape. Dans le cas d'un masque dur en oxyde de silicium, les chimies utilisées sont du type CF_4 ou CF_4/Ar .

- **Gravure de la grille en poly-silicium**

C'est l'étape de gravure la plus importante dans la fabrication du transistor. Une bonne gravure de la grille va en effet garantir les bonnes performances du dispositif final. La tolérance sur la largeur de la grille doit être inférieure à 10% de la dimension critique fixée par la lithographie. Le procédé de gravure mis au point doit minimiser la consommation de l'oxyde de grille ultra-mince tout en produisant des flancs de gravure parfaitement anisotropes. Les gaz contenant du fluor et du carbone sont à éviter pour la gravure du poly-silicium car ces éléments diminuent très nettement la sélectivité par rapport à l'oxyde de silicium. Les gaz utilisés sont essentiellement HBr , Cl_2 et O_2 . L'oxygène est rajouté en faible quantité car il permet d'augmenter sensiblement la sélectivité par rapport à l'oxyde de silicium et permet de favoriser l'obtention de profils de gravure anisotropes.

- **Retrait résine/BARC/masque dur**

Dans le cas de la résine et du BARC, on utilise généralement un plasma pour les retirer, on parle alors d'un procédé de stripping. Un plasma d'oxygène pur est utilisé.

Pour retirer un masque dur, la voie humide est utilisée. Si le masque est un oxyde de silicium, un bain d'acide fluorhydrique est employé.

Enfin les couches de passivation sont également retirées, à l'aide du bain d'acide fluorhydrique (HF).

Ces étapes de gravure successives doivent respecter un certain nombre de critères qui sont de plus en plus resserrés au fil des technologies.

I.4.6 Les critères de la gravure plasma

Un procédé de gravure fortement submicronique doit satisfaire à certains critères bien répertoriés. Le plus gros problème est qu'un critère ne peut souvent être satisfait qu'au détriment des autres. Le contrôle des procédés de gravure sera un paramètre de plus en plus critique dans les années à venir. La réduction des dimensions, le développement de nouvelles architectures et l'introduction de nouveaux matériaux imposent le développement de procédés de gravures plus pointus impliquant des critères de plus en plus sévères.

Les paramètres sévèrement contrôlés en gravure plasma sont les suivants :

- **La sélectivité**

C'est un des paramètres les plus importants en gravure plasma. Comme évoqué précédemment la gravure consiste à transférer des motifs générés dans une couche de résine par photolithographie. La résine agit comme masque à la gravure afin de protéger les zones non actives du dispositif. Pour que la résine (ou tout autre matériau servant de masque) remplisse

correctement son rôle de masque à la gravure, la vitesse de gravure de celle-ci doit être nettement inférieure à la vitesse de gravure de la couche gravée (silicium, oxyde de silicium,...). La sélectivité, notée S , s'exprime alors comme le rapport des vitesses de gravure (V_g) des deux matériaux impliqués (masque et couche gravée) :

$$S = \frac{V_g(\text{couche})}{V_g(\text{masque})}$$

Une gravure très sélective sera donc telle que $S \gg 1$. Une telle sélectivité pourra être atteinte en adaptant le procédé de gravure ou en améliorant la résistance à la gravure du masque utilisé, en l'occurrence la résine photosensible dans le cadre de cette étude. La sélectivité vis-à-vis du masque est de plus en plus critique à chaque nouvelle génération de lithographie (l'épaisseur du masque de résine diminue et il devient plus sensible aux plasmas).

- **L'anisotropie**

Une gravure anisotrope est une gravure dans une seule direction (figure I.33). Afin d'assurer un transfert des motifs le plus fidèle possible, la vitesse de gravure horizontale doit être la plus faible possible. Cette caractéristique est un des avantages de la gravure sèche par rapport à la gravure humide qui est isotrope (même vitesse de gravure dans toutes les directions, sauf pour le silicium). L'anisotropie s'exprime en fonction des vitesses de gravure horizontale V_{gh} et

verticale V_{gv} selon la formule suivante : $1 - \frac{V_{gh}}{V_{gv}}$

Une vitesse de gravure horizontale la plus faible possible sera donc recherchée pour obtenir des profils bien verticaux. Dans le cas de la gravure plasma, la gravure horizontale existe mais il est possible de diminuer son influence.



Figure I.33 : Illustration du caractère isotrope/anisotrope

- **Le contrôle dimensionnel (CD) et l'uniformité**

Le contrôle dimensionnel (différence entre la dimension des structures après lithographie et après transfert par gravure) devient draconien pour les dispositifs les plus avancés (quelques nm seulement). La tolérance maximale est de 10%, pour des longueurs de grille ne dépassant parfois pas les 20nm. Pour déterminer la qualité du transfert en termes de contrôle dimensionnel on définit le terme de CD_{bias} qui correspond à la différence entre la dimension avant gravure et la dimension après gravure au pied du motif gravé. De plus le dimensionnel

doit être le plus uniforme possible sur des plaques de 300mm de diamètre, et pour des structures variées (structures denses ou isolées, facteurs de forme variables,...).

- **Vitesses de gravure élevées**

En milieu industriel, des vitesses de gravure élevées sont indispensables pour garantir un débit de passage des plaques suffisant, de façon à réduire autant que possible le temps des différentes étapes de gravure. Il faut trouver le bon compromis entre vitesse de gravure élevée et sélectivité.

- **Résidus de gravure**

Les procédés de gravure déposent des couches de polymères sur les parois des réacteurs. Le nettoyage périodique de ces parois fait sensiblement baisser le rendement des réacteurs. De plus toute modification de l'état de surface des parois pourra avoir pour effet de faire dériver le procédé (perte d'anisotropie et de sélectivité). Il est alors nécessaire de développer de nouvelles stratégies de nettoyage des réacteurs pour répondre à l'introduction de nouveaux matériaux et de nouveaux procédés de gravure pour les futures générations de transistors.

Aux vues de ces critères et de leur complexité croissante, il devient évident qu'il existe un besoin grandissant d'acquérir une meilleure connaissance des plasmas, et de l'interaction entre les plasmas et les surfaces et les différents matériaux mis en jeu au cours de la gravure comme le masque de résine, ce qui est le thème principal de ce travail de thèse.

I.4.7 Les enjeux à venir en gravure plasma

A partir du nœud technologique 45nm, les défis qui se posent à la gravure plasma deviennent de plus en plus exigeants³⁸ (Tableau I.4). Ainsi les difficultés traditionnelles auxquelles doit faire face cette étape que sont le contrôle des profils gravés, le contrôle des dimensions, la sélectivité ou encore le temps de procédé sont accentués par l'évolution des techniques de lithographie, l'introduction de nouveaux matériaux et l'émergence de nouvelles architectures. Les exigences relatives au contrôle des procédés sont de plus en plus difficiles à atteindre. Il faut être capable de réaliser des structures de l'ordre de 20 nm, avec un contrôle dimensionnel de l'ordre du nanomètre.

Année	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Nœud technologique	65	57	50	45	40	36	32	28	25
Taille de la grille après lithographie (nm)	42	38	34	30	27	24	21	19	17
Epaisseur de résine (nm)	105-190	90-160	80-145	70-130	60-115	55-100	50-90	45-80	40-75
Taille de la grille après gravure (nm)	25	23	20	18	16	14	13	11	10
Contrôle du CD de la grille en gravure (3σ)	1.5	1.38	1.2	1.08	0.96	0.84	0.78	0.66	0.6

Tableau I.4 : Spécifications de la feuille de route pour la gravure

Ce contrôle est en outre rendu plus complexe par les dépôts qui se forment sur les parois des réacteurs de gravure et entraînent ainsi des dérives de procédés. L'utilisation de nouveaux matériaux et de nouveaux procédés de gravure implique le développement de nouvelles stratégies de nettoyage. On peut notamment citer les matériaux diélectriques à forte permittivité (high-k) ou les métaux pour remplacer le silicium de grille. Ces nouveaux matériaux, les métaux notamment, peuvent créer des produits de gravures peu volatiles et des résidus importants.

Avec des dimensions de l'ordre de 20 nm, le contrôle des couches de passivation devient critique. En effet ces couches entraînent une augmentation de CD qui n'est plus acceptable au regard des critères de contrôle dimensionnel. La conséquence est l'utilisation de plus en plus fréquente de masque durs, et de procédés plus complexes impliquant plusieurs couches de différents matériaux. On pourra également citer l'emploi, face aux limitations de la lithographie actuelle, des plasmas pour réduire la taille des motifs imprimés en lithographie par une érosion latérale par le plasma (procédé de trimming en anglais).

Enfin un troisième enjeu majeur en gravure est relié au masque de résine. La rugosité des motifs (LER, LWR) après une étape de lithographie risque d'être transféré par la gravure dans les couches actives du dispositif et altérer ses performances. De plus la résistance à la gravure des résines pendant les étapes d'ouverture BARC et d'ouverture masque dur devient de plus en plus problématique avec la diminution des épaisseurs mises en jeu. A l'époque de la lithographie à 365 nm, les épaisseurs de résine étaient de l'ordre du micron, pour une sélectivité en gravure supérieure à 4:1. Avec le passage à la lithographie à 248 nm, les épaisseurs de résine ont baissé à environ 300-500 nm, et la sélectivité à 3:1. Enfin pour la lithographie à 193 nm, les épaisseurs sont inférieures à 200 nm et la sélectivité est tombée à 2:1, voire moins.

Une des raisons de cette diminution d'épaisseur et des difficultés qui en découlent, est le concept de facteur de forme. Pour les premières générations de lithographie, on pouvait atteindre des facteurs de forme de 4:1 ou 3:1, aujourd'hui le maximum est de 2.5:1, voire même 2:1, et ce pour éviter des effondrements de motifs pendant la gravure. Ce problème, combiné à la résistance des résines 193 nm qui peut être jusqu'à 40% moins résistantes que les résines 248 nm, explique les difficultés rencontrées en gravure plasma. Pour le nœud 32nm, on attend des épaisseurs de résines inférieures à 100 nm, ce qui donne une idée des difficultés rencontrées. A la vue de telles perspectives, il devient indispensable d'acquérir une meilleure compréhension des interactions du plasma avec les nombreux matériaux mis en jeu et notamment avec les résines photosensibles, ce qui est le l'objectif principal de cette étude.

I.5 Objectifs de thèse

La réduction des dimensions en microélectronique entraîne donc des évolutions technologiques importantes. L'introduction de nouveaux matériaux apportent notamment de nouvelles problématiques qui, si elles n'étaient pas un frein pour les technologies précédentes, deviennent critiques aujourd'hui.

Ainsi, l'étude poussée du comportement des résines photosensibles pendant les différentes étapes du procédé de fabrication est aujourd'hui un domaine prépondérant. En effet, outre les performances lithographiques de ces matériaux, leur capacité à remplir leur rôle de masque à la gravure est devenu un sujet d'étude majeur.

Dans cette optique, le premier objectif de cette thèse est de mettre en évidence les faiblesses des résines 193 nm vis-à-vis des procédés de gravure par plasma. Le chapitre III sera ainsi consacré aux caractérisations physico-chimiques des matériaux utilisés au cours de cette thèse afin de mettre en évidence leurs propriétés. Dans le chapitre IV, le comportement des résines soumises à différentes chimies de gravure sera étudié, afin de mettre en évidence les faiblesses des résines 193 nm par rapport à une résine de référence plus résistante.

Le renforcement des résines vis-à-vis des procédés plasma fait l'objet de nombreuses recherches et des voies prometteuses existent. Néanmoins de nombreux mécanismes restent mal maîtrisés aujourd'hui. Le deuxième objectif de cette thèse abordé dans le chapitre V est alors d'étudier en détail les procédés de renforcement des résines photosensibles par plasma. L'idée est de mettre en évidence les modifications subies par les résines, et proposer les mécanismes étant à l'origine des phénomènes observés. A l'issue de cette deuxième partie, nous devons être en mesure d'expliquer le renforcement des résines par de tels procédés.

Enfin, le chapitre VI est destiné à étudier les possibles applications des traitements plasma sur les résines. L'idée est d'évaluer deux points critiques pour les résines aujourd'hui : d'une part l'amélioration de la résistance à la gravure des résines, et d'autre part la rugosité des motifs de résine après lithographie et son transfert pendant la gravure.

Bibliographie du chapitre I

- 1 **G. E. Moore,**
"Cramming More Components Onto Integrated Circuits"
Electronics, Vol. 38, 1, p. 114 (1965)
- 2 **T. Skotnicki,**
" Transistor MOS et sa technologie de fabrication"
Techniques de l'ingénieur, E 2430
- 3 **T. Skotnicki,**
"Circuits intégrés CMOS sur silicium"
Techniques de l'ingénieur, E 2432
- 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,**
"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 **B. W. Smith et J. R. Sheats,**
"Microlithography Science and Technology"
Marcel Dekker Inc, New York, 1998
- 10 **H. J. Levinson et W. H. Arnold,**
"Optical Lithography"
SPIE Optical Engineering Press, 1997
- 11 International Technology Roadmap for Semiconductors 2007 Edition – Lithography

<http://www.itrs.net/>

12 **A. Jouve,**

"Limitation des résines à amplification chimique destinées à la réalisation du nœud technologique 32 nm"

Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (2006)

13 **H-W. Kim, J-Y. Lee, J. Shin, S-G. Woo, H-K. Cho et J-T. Moon,**

"Experimental Investigation of the Impact of LWR on Sub-100-nm Device Performance"

IEEE transactions on electron devices, Vol. 51 (12) (2004)

14 **M. K. Crawford et al.,**

"Single Layer Fluoropolymer Resists for 157 nm lithography"

Proc. of SPIE, vol. 5039, 80 (2003)

15 **I. Sharif et al.,**

"Advances in TFE Based Fluoropolymers for 157 nm Lithography : A Progress Report"

Proc. of SPIE, vol. 5039, 33 (2003)

16 **S. Tagawa et al.,**

"Radiation and Photochemistry of Onium Salts Acid Generators in Chemically Amplified Resists"

Proc. of SPIE, vol. 3999, 204 (2000)

17 **K. Patterson, M. Sommervell et C. G. Willson,**

"The challenges in materials design for 157-nm photoresists"

Solid State Technol., 41-48 (Mars 2000)

18 **H. Ito, C. G. Willson et J. M. J. Frechet,**

"Positive- and negative-working resist compositions with acid generating photoinitiator and polymer with acid labile groups pendant from polymer backbone"

U.S. Patent n° 4491628 (1985)

19 **W. Hinsberg et. al.,**

"Influence of polymer properties on Airborne Chemical Contamination of Chemically Amplified Resists"

Proc. of SPIE, vol. 1925, p.43, (1993)

20 **P. Paniez et. al.,**

"Origin of Delay Times in Chemically Amplified Positive DUV Resists"

Proc. of SPIE, vol. 2195, p.14, (1994)

21 **R. D. Allen, G. M. Wallraff et W. D. Hinsberg,**

"High Performance Acrylic Polymer for Chemically Amplified Photoresist Applications"

J. Vac. Sci. Technol. B. 9 (6), 3357 (1991)

- 22 **R.Kunz et al.,**
"Acid Catalyzed Single Layer Resists for ArF Lithography"
Proc. of SPIE, vol. 1925, p.167, (1993)
- 23 **Y. Kaimoto,**
"Alicyclic Polymer for ArF and KrF Excimer Resist Based on Chemical Amplification"
Proc. of SPIE, vol. 1672, p.66, 1992
- 24 **K. Patterson, U. Okoroanyanwu, T. Shimokawa, S. Cho. J. Byers et C. G. Willson,**
"Improving the Performance of 193 nm Photoresists Based on Alicyclic Polymers"
Proc. of SPIE, vol. 3333, 425
- 25 **K. Douki et T. Shimokawa,**
"High-Performance 193-nm Positive Resist Using Alternating Polymer System of Functionalized Cyclic Olefins/Maleic Anhydride"
Proc. of SPIE, vol. 3999, 1128 (2000)
- 26 **H-W. Kim, D-W. Jung, S. Lee, S-J. Choi et S-G. Woo,**
"Design and Performance of Photoresist Materials for ArF Lithography"
Proc. of SPIE, vol. 4345, 776 (2001)
- 27 **Y. Kamon, H. Momose, H. Kuwano, T. Fujiwara et M. Fujimoto,**
"Newly developed acrylic copolymers for ArF photoresist"
Proc. of SPIE, vol. 4690, 615 (2002)
- 28 **E. Pargon,**
"Analyse des mécanismes mis en jeu lors de l'élaboration par gravure plasma de structures de dimensions déca-nanométriques : Application au transistor MOS ultime"
Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble, 2004
- 29 **M. Kogelschatz,**
"Etude des interactions plasma-surface pendant la gravure du silicium dans des plasmas HBr/Cl₂/O₂"
Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble, 2004
- 30 **M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg,**
"Principles of plasma discharges and materials processing"
Wiley, New York, 1994
- 31 **J.W. Coburn et H. F. Winters,**
"Ion and electron-assisted gas phase surface chemistry. An important effect in plasma etching"
J. Appl. Phys., Vol. 50, p. 3189-3196 (1979)
- 32 **J.W. Coburn et H. F. Winters,**
" Plasma etching – A discussion of mechanisms",

- J. Vac. Sci. Technol. B. 1, 391 (1979)
- 33 **J.W. Coburn, H. F. Winters et T. J. Chuang,**
"Surface processes in plasma-assisted environments"
J. Vac. Sci. Technol. B. 1, 469 (1983)
- 34 **P. Sigmund,**
"*Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets*"
Phys. Rev., Vol. 187, p. 383-416 (1969)
- 35 **K. V. Guinn, C.C. Cheng et V. M. Donnelly,**
"*Quantitative chemical topography of polycrystalline Si anisotropically etched in Cl₂/O₂ high density plasmas*"
J. Vac. Sci. Technol. B. 13, 214 (1995)
- 36 **S. Hamaguchi et M. Dalvie,**
"*Microprofile simulations for plasma etching with surface passivation*"
J. Vac. Sci. Technol. A. 12, 2745 (1994)
- 37 **G.S Oehrlein, J.F. Rembetski et E.H. Payne,**
"*Study of sidewall passivation and microscopic silicon roughness phenomena in chlorine-based reactive ion etching of silicon trenches*"
J. Vac. Sci. Technol. B. 8, 1199 (1990)
- 38 International Technology Roadmap for Semiconductors 2007 Edition – Front End Processes
<http://www.itrs.net/>

Chapitre II :

Dispositif expérimental

Chapitre II : Dispositif expérimental

L'intégralité de ce chapitre est destinée à la description des outils utilisés dans le cadre de cette thèse. L'ensemble des essais de gravure a été réalisé dans un réacteur plasma haute densité. Afin de comprendre les modifications engendrées dans nos matériaux par les plasmas, de nombreux outils de caractérisation physico-chimiques ont été utilisés et sont décrits dans ce chapitre :

- La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) qui permet une analyse fine de la surface du matériau
- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) qui permet une analyse chimique du matériau dans son volume
- Les techniques d'analyse thermiques des polymères : analyse enthalpique différentielle (DSC), analyse thermogravimétrique (TGA) et analyse mécanique dynamique (DMA)
- La microscopie atomique qui permet d'obtenir la topographie d'un matériau sur sa surface (AFM 2D) et sur des structures géométriques (AFM 3D)

II.1 Plate-forme de gravure

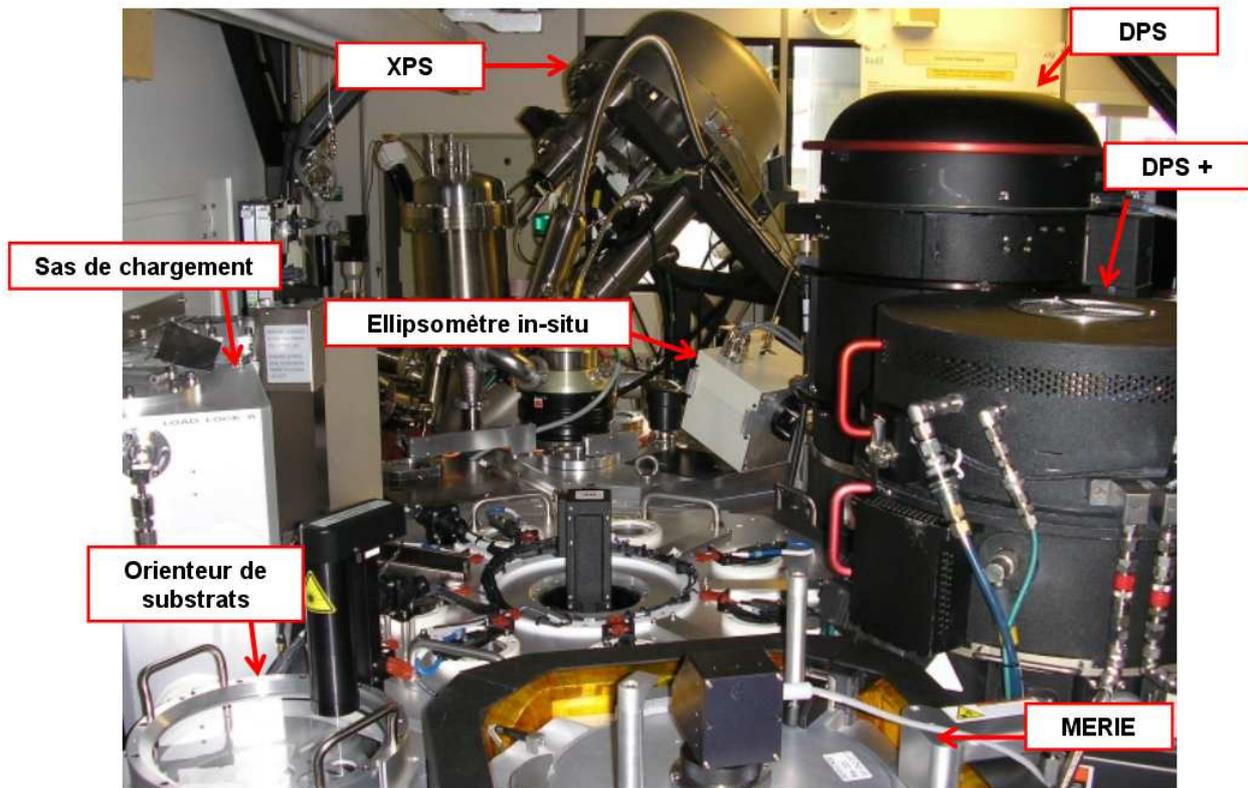
Le réacteur de gravure utilisé dans le cadre de cette thèse fait partie de la plate forme de gravure 5200 d'Applied Materials. Cette plate-forme est un bâti de gravure industriel^{1,2} modifié afin de recevoir des outils de caractérisation.

La plate forme est notamment constituée de trois réacteurs de gravure :

- Un réacteur de gravure DPS : réacteur haute densité³ à couplage inductif, généralement destiné à la gravure des grilles en polysilicium
- Un réacteur de gravure DPS⁺ : réacteur à couplage inductif équipé d'un porte-substrat chauffant. Ce réacteur est destiné à la gravure des métaux et des oxydes métalliques.
- Un réacteur de gravure MERIE (Magnetically Enhanced Reactive Ion Etching) : réacteur à couplage capacitif, utilisé pour la gravure des matériaux diélectriques

Différents outils de caractérisation et de suivi ont été ajoutés :

- Une chambre d'analyse de surface par XPS (Meca 2000). La chambre d'analyse est reliée au bâti de gravure par une chambre de transfert dans laquelle un vide (10^{-7} Torr) est maintenu afin d'éviter tout contact de l'échantillon avec une atmosphère oxydante. Ceci permet une analyse quasi in-situ de la surface.
- Un système de détection de fin d'attaque basé sur les techniques d'émission optique et d'interférométrie : l' "EyeD" (Verity Instruments)
- Un ellipsomètre permettant la mesure in-situ des épaisseurs de matériaux



Le réacteur utilisé au cours de cette thèse est le réacteur DPS.

II.1.1 Le réacteur DPS

Le réacteur DPS (Decoupled Plasma Source) est un réacteur plasma haute densité (densité ionique : $10^{11} - 10^{12}$ ions/cm³) et basse pression (qqes mTorr). Ce type de réacteur est particulièrement adapté pour la gravure de grille de transistor en silicium où le contrôle de l'énergie des ions indépendamment de leur flux est primordial pour garantir une bonne anisotropie et sélectivité de gravure.

Pour cela le réacteur est muni de deux générateurs radiofréquences (figure II.1) :

- un à la fréquence de 12.56 MHz permettant la création du plasma par un couplage inductif qui permet de contrôler la valeur du flux ionique bombardant le substrat (densité des ions).
- un autre à la fréquence de 13.56 MHz, couplé de manière capacitive au substrat et qui permet de contrôler l'énergie des ions bombardant ce dernier

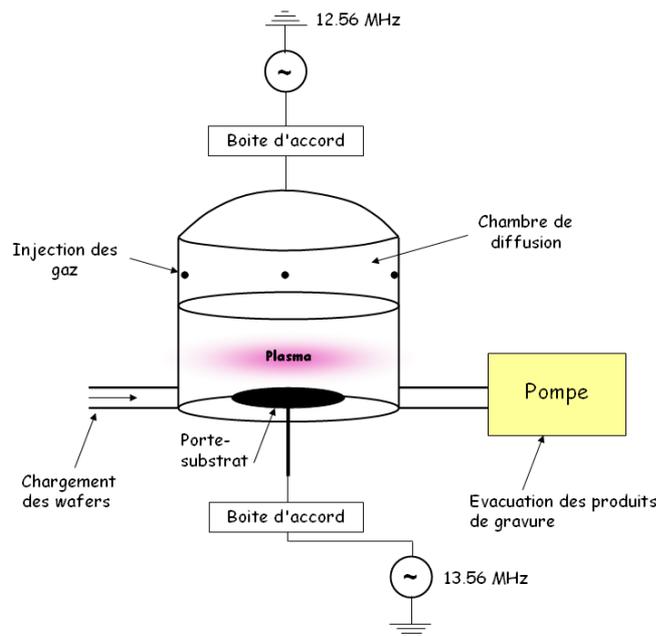


Figure II.1 : Schéma simplifié du réacteur DPS

Les différents éléments du réacteur DPS sont les suivants :

- **Porte-substrat à clamage électrostatique**

Le porte-substrat assure un clamage électrostatique^{4,5} des plaques, permettant ainsi d'éviter tout problème de contamination et de reproductibilité lié au clamage mécanique. Il permet également de maintenir les substrats à la température désirée (50°C dans notre cas). Comme indiqué précédemment il est polarisé par un générateur radiofréquence à travers une capacité permettant de contrôler l'énergie des ions.

- **Groupes de pompage**

Les produits volatils formés pendant la gravure doivent être évacués par un groupe de pompage. Le vide dans le réacteur est assuré par l'association d'une pompe primaire et d'une pompe turbo-moléculaire (2000 L/s), qui fournit un vide secondaire d'environ 7.10^{-4} mTorr. La puissance de ces groupes de pompage permet de travailler avec des débits de gaz élevés (environ 200 sccm), ce qui permet d'augmenter la vitesse de gravure tout en maintenant des pressions de travail adaptées (qqes mTorr). Une pompe primaire assure le vide dans le sas de chargement (env. 10 mTorr) de même que dans la chambre de transfert.

- **Les boîtes d'accord**

Les générateurs RF sont conçus de telle sorte que l'impédance de sortie soit constante et égale à 50Ω . L'impédance dépendant des paramètres du plasma, des boîtes d'accord sont placées entre le générateur et le réacteur. Des moteurs d'asservissement règlent les valeurs des deux condensateurs afin d'assurer l'adaptation de l'impédance pour différentes conditions de plasma.

Cela permet d'éviter qu'une grande partie de l'énergie RF ne soit réfléchi plutôt qu'absorbée par le plasma.

Les différents paramètres ajustables de ce réacteur sont les suivants :

- La puissance source : c'est l'énergie appliquée à l'antenne RF. Elle contrôle la densité des ions dans la chambre de gravure (P_{source} : de 0 à 2000 W)
- La puissance bias : c'est la puissance appliquée au substrat. Elle contrôle l'énergie du flux d'ions bombardant la surface de la plaque (P_{bias} : de 0 à 190 W)
- La pression de travail (P : de 4 à 80 mTorr)
- Le débit des gaz : les gaz disponibles pour ce réacteur sont : Cl_2 , HBr, O_2 , N_2 , He- O_2 , CF_4 , SF_6 et Ar. Les débits sont exprimés en sccm (standard centimeter cube per minute).

II.2 Caractérisations In-Situ

La plate-forme de gravure accueille différents outils de caractérisation in-situ.

II.2.1 Détection de fin d'attaque

Le système de détection de fin d'attaque est un outil qui permet de suivre en temps réel la gravure d'une couche. Le système qui équipe le réacteur, appelé EyeD, est basé sur l'utilisation de deux techniques : l'émission optique et l'interférométrie laser. Le système est composé d'un spectromètre auquel est relié deux fibres optiques, l'une pour l'émission optique et l'autre pour l'interférométrie.

L'émission optique repose sur le fait que le plasma émet des radiations lumineuses lors de la désexcitation de certaines molécules dans la phase gazeuse. Ainsi grâce à un spectromètre il est possible de suivre en temps réel l'émission de certaines raies caractéristiques des espèces présentes dans une couche. La disparition de cette raie d'émission sur le signal indique que la gravure de la couche est terminée (Figure II.2). Dans le cas des résines, on peut par exemple suivre les émissions correspondant aux espèces CO à 483 nm.

Cette technique simple permet de savoir quand une gravure est terminée, mais elle ne donne aucune indication concernant l'épaisseur gravée.

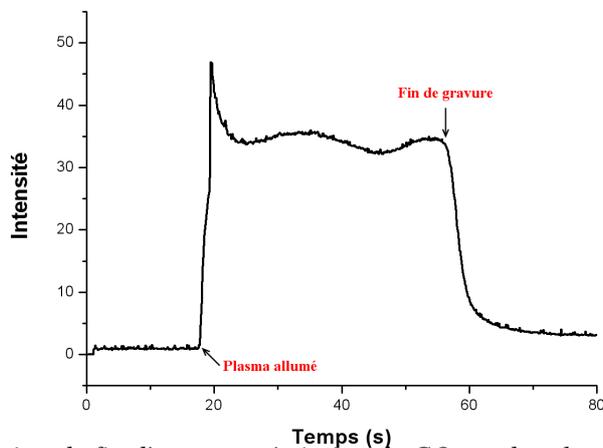


Figure II.2 : Détection de fin d'attaque : émission de CO pendant la gravure d'une résine

L'interférométrie permet d'apporter l'information en ce qui concerne l'épaisseur gravée. Elle consiste à envoyer un rayon lumineux (de longueur d'onde λ) en incidence normale sur la surface de l'échantillon. Des interférences sont générées entre le faisceau réfléchi à la surface de la couche à graver (d'indice optique n) et à l'interface couche à graver/couche inférieure. Ainsi le tracé de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur de la couche à graver donne une sinusoïde dont la période est proportionnelle à $\lambda/2n$ (Figure II.3).

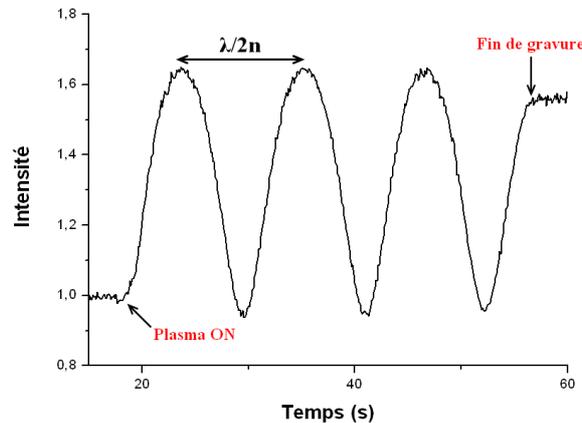


Figure II.3 : Suivi de gravure d'une résine par interférométrie ($\lambda = 254 \text{ nm}$)

Ainsi on sait que pendant une période de sinusoïde on grave une épaisseur égale à $\lambda/2n$. Lorsque le signal devient constant la gravure est terminée. La longueur d'onde d'observation doit être choisie dans une gamme de longueurs d'onde où le matériau considéré n'absorbe pas.

Cet outil a notamment permis au cours de ces travaux de thèse de déterminer la fin de gravure de résine lors des études de cinétiques de gravure.

II.2.2 Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de matériaux basée sur le changement de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane⁵. Une onde électromagnétique, généralement polarisée linéairement est envoyée sur la surface et est alors réfléchie en une onde polarisée elliptiquement (Figure II.4). C'est une technique d'analyse facile à mettre en œuvre, non destructive et qui permet de mesurer les épaisseurs avec une excellente sensibilité (de l'ordre du nm).

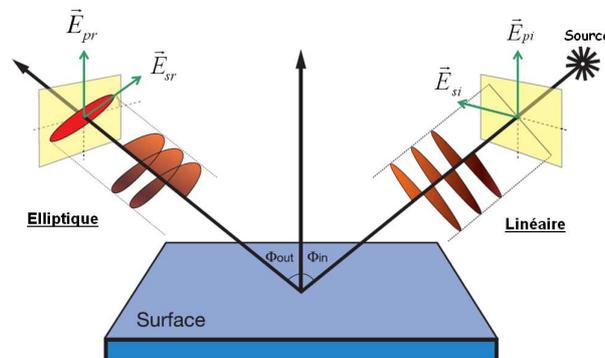


Figure II.4 : Changement de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface.

La lumière incidente est caractérisée par un champ électrique incident E_i qui peut être décomposé suivant deux axes :

- E_{pi} , parallèle au plan d'incidence
- E_{si} , perpendiculaire au plan d'incidence

La modification du champ électrique après réflexion sur la surface peut être caractérisée par deux coefficients :

- le coefficient de réflexion du matériau pour une polarisation parallèle au plan d'incidence :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(j\delta_p) \quad \text{Equation II.1}$$

- le coefficient de réflexion du matériau pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence :

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(j\delta_s) \quad \text{Equation II.2}$$

Ces deux coefficients ne dépendent que de l'angle d'incidence et des indices des deux milieux mis en jeu.

En pratique, la mesure réalisée en ellipsométrie est le rapport de ces deux coefficients :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \exp(j\Delta) \quad \text{Equation II.3}$$

Avec $\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}$ et Δ la différence de phase introduite par la réflexion.

La connaissance des paramètres Ψ et Δ permet notamment, pour une longueur d'onde et un angle d'incidence donnés, de déterminer les paramètres optiques de l'échantillon tels que n , indice de réfraction et k , coefficient d'extinction.

En pratique la connaissance de Ψ et Δ ne permet pas d'accéder directement aux paramètres optiques de la couche, sauf dans des cas très simples. Il faut donc passer par un traitement basé sur des modèles mathématiques qui permettent d'obtenir les paramètres optiques ainsi que les épaisseurs des échantillons analysés.

Un ellipsomètre (Figure II.5) est principalement constituée d'une source, émettant un rayonnement électromagnétique qui est ensuite polarisé linéairement par un polariseur⁶. Après réflexion sur la surface, le rayonnement passe par un second polariseur (l'analyseur) puis arrive sur le détecteur.

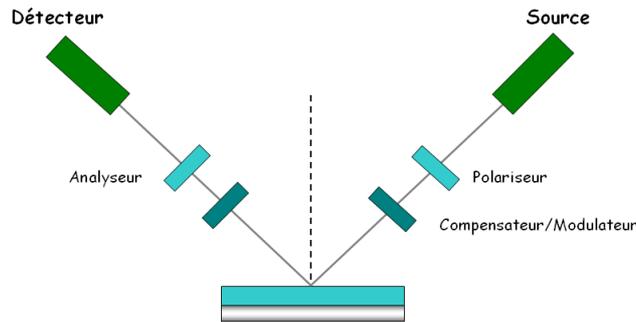


Figure II.5 : Schéma de principe d'un ellipsomètre

Deux ellipsomètres spectroscopiques (permettant de faire des acquisitions sur une gamme de longueurs d'onde) commercialisés par la société Jobin-Hyvon (modèle UVISEL) ont été utilisés au cours de cette thèse. Un ellipsomètre installé sur la chambre de gravure DPS permet de réaliser des mesures en temps réel pendant la gravure. Une acquisition cinétique est réalisée pendant le procédé plasma. Deux acquisitions spectroscopiques avant et après gravure permettent d'avoir les informations initiales et finales sur le film. Un code matlab permet d'exploiter l'acquisition cinétique afin d'obtenir la variation de l'épaisseur du film étudié en fonction du temps.

II.2.3 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

II.2.3.1 Généralités

La spectroscopie de photoélectrons $X^{7,8,9,10,11,12}$, appelée également XPS (X-Ray Photoelectrons Spectroscopy) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), est une technique d'analyse de surface. Cette technique, non destructive, permet d'analyser tout type de solides et éventuellement les liquides et les gaz. Elle permet des analyses qualitatives et quantitatives de tous les éléments chimiques à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. En analyse de surface, la limite de détection de cette technique est de 0.1% d'une monocouche, soit 10^{12} atomes/cm². Elle offre une répétabilité de l'ordre de 3% et une justesse de 20 à 30%.

Le faisceau utilisé est un faisceau X qui, en comparaison des faisceaux d'électrons ou d'ions mis en œuvre dans les autres techniques de surface, occasionne des dégradations moins importantes dans les échantillons analysés, ce qui est particulièrement intéressant pour l'analyse de matériaux fragiles tels que les composés organiques, polymères ou échantillons biologiques. Néanmoins les dégâts provoqués par l'irradiation ne sont pas absents ni négligeables avec cette technique. La technique XPS est généralement une des premières techniques à mettre en œuvre pour l'étude des phénomènes de surface.

Les principales caractéristiques de cette technique sont les suivantes :

- Méthode directe, application universelle et artefact réduit
- La plus quantitative des techniques d'analyse de surface
- Déplacement chimique permettant de déterminer et de doser les fonctionnalités chimiques des éléments en surface
- Technique peu dégradante
- Analyse des isolants grâce à une bonne compensation des effets de charge
- Imagerie chimique : répartition en 3D des éléments et des fonctionnalités chimiques

II.2.3.2 Théorie

- **L'effet photoélectrique**

La technique d'XPS est basée sur la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons (électrons de cœur) éjectés de l'échantillon sous l'impact de rayons X d'énergie $h\nu$ connue et de l'ordre du keV. L'éjection des électrons n'est possible que lorsque l'énergie des photons est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron sur son orbitale atomique. Le spectre en énergie des photoélectrons comporte des raies dont l'interprétation permet une analyse chimique de l'échantillon.

Le phénomène physique à la base de cette technique est l'effet photoélectrique, mis en évidence par Hertz en 1887 et expliqué par Einstein en 1905.

L'effet photoélectrique est généralement décrit selon trois étapes distinctes^{13,14} :

1) La photoexcitation : l'échantillon excité par un rayonnement X d'énergie $h\nu$ émet des électrons de cœur, appelés photoélectrons (figure II.6). L'analyse de l'énergie cinétique E_{cin} de ces électrons permet d'en déduire leur énergie de liaison E_{liaison} au sein des atomes du matériau étudié. On peut alors obtenir deux informations : la nature des atomes présents ainsi que l'identification de la nature des liaisons chimiques.

L'énergie émise $h\nu$ se décompose alors en deux termes :

$$h\nu = E_{\text{cin}} + E_{\text{liaison}} \quad \text{Equation II.4}$$

↑ ↑ ↑
 Connue Mesurée Déterminée

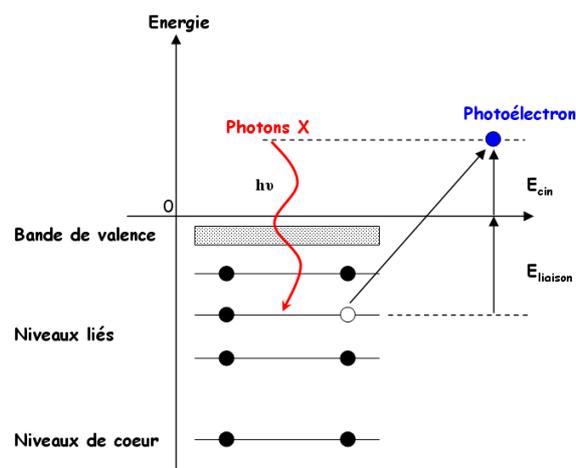


Figure II.6 : Niveaux d'énergie en XPS

2) Le transfert des photoélectrons vers la surface à travers l'échantillon. Ils peuvent alors subir des chocs inélastiques, ce qui limite l'épaisseur analysée (existence d'un libre parcours moyen λ)

3) Le franchissement de la surface de l'échantillon

- **Profondeur analysée**

La profondeur analysée par XPS dépend de la capacité des photoélectrons à atteindre la surface du matériau. Le paramètre physique mis en jeu est le libre parcours moyen inélastique (λ). Il quantifie la décroissance exponentielle du signal photoélectrique collecté avec la profondeur d'émission (Figure II.7). Le libre parcours moyen dépend de l'énergie cinétique du photoélectron considéré. Pour un photoélectron donné, il dépend aussi de la nature du matériau traversé.

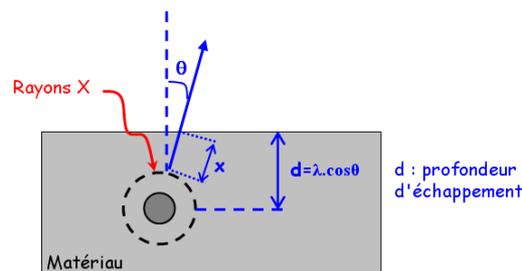


Figure II.7 : Profondeur d'échappement en XPS

L'intensité du signal XPS en fonction de la profondeur x est donnée par la relation suivante :

$$I(x) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) \quad \text{Equation II.5}$$

Pour une profondeur de $3\lambda\cos(\theta)$, seulement 5% des photoélectrons émis atteignent la surface du matériau avec leur énergie cinétique intacte, les 95% restant ayant subi des collisions inélastiques avec le matériau. Ainsi la profondeur maximale analysée en XPS est de l'ordre de $3\lambda\cos(\theta)$. Cette valeur dépend du matériau et de l'énergie du photoélectron. Elle est généralement de l'ordre de la dizaine de nm, ce qui permet de classer l'XPS parmi les techniques d'analyse de surface.

II.2.3.3 Dispositif expérimental

La chambre d'analyse XPS (figure II.8) est équipée de deux sources RX, d'un analyseur de photoélectrons, d'un canon à électrons et de deux systèmes de chargement. Une pompe ionique (300 l/s) couplée avec une pompe à sublimation maintient la chambre sous ultravide à une pression de base de 10^{-10} Torr. La pression pendant une analyse XPS est constante et se situe autour de $5 \cdot 10^{-10}$ Torr.

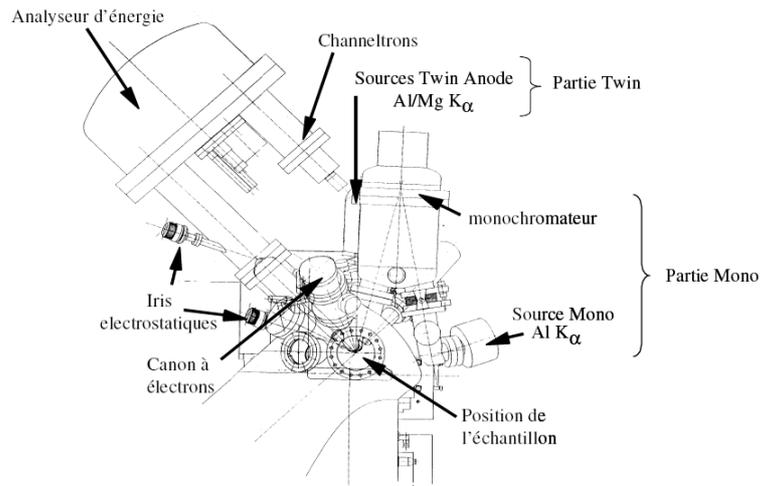


Figure II.8 : Chambre d'analyse XPS

Les principaux composants de cette chambre XPS sont les sources de rayons X et l'analyseur d'énergie qui permet de récolter les photoélectrons.

- **Les sources X**

Deux types de source sont disponibles : une source de type non-monochromatique (twin anode) et une source monochromatique (mono anode).

La création de photons X se fait par bombardement des anodes par des électrons fortement énergétiques. Ces électrons sont créés par chauffage d'un filament en tungstène (thermo-ionisation) et sont ensuite accélérés sur les anodes.

Dans le cas de la source twin anode, deux anodes sont présentes (figure II.9) : une en aluminium et une autre en magnésium. Les raies d'émission dans l'aluminium (1486.6 eV) et dans le magnésium (1253.6 eV) sont particulièrement intenses d'où leur intérêt pour cette technique. Néanmoins des raies satellites moins intenses sont émises, d'où le caractère non-monochromatique de ce type de source.

Dans le cas d'une source monochromatique, l'anode en aluminium est également bombardée par des électrons, ce qui entraîne l'émission de photons X. Le caractère monochromatique de la source est obtenu par l'utilisation de miroirs de Bragg pour diffracter les photons. L'intérêt est de pouvoir éliminer les raies satellites et toutes autres sources d'interférences.

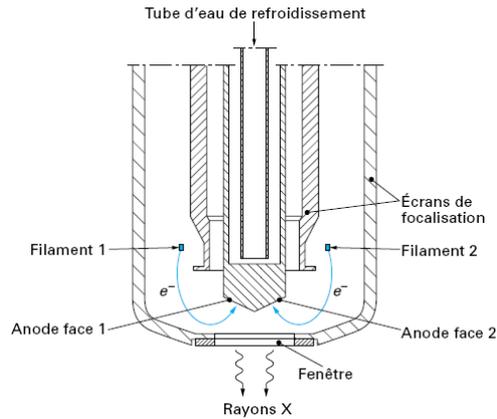


Figure II.9 : Source X de type twin anode

- **L'analyseur d'électrons**

Les photoélectrons émis par le matériau sont récoltés par un analyseur de type hémisphérique. Il est composé de deux demi-sphères concentriques en verre. Afin de séparer les électrons selon leur énergie cinétique, une différence de potentiel est appliquée entre les deux sphères.

II.3 Caractérisations Ex-Situ

L'objectif de cette partie est de présenter les différentes techniques ex-situ utilisées pour caractériser les résines après des procédés plasma.

II.3.1 Spectroscopie Infra Rouge

L'analyse XPS ne permet de sonder qu'une fine couche du matériau en surface. Afin de mettre en évidence des modifications engendrées par le plasma dans le volume du film de résine, la spectroscopie infrarouge¹⁵ à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée. Cette technique d'analyse repose sur l'interaction du matériau avec le rayonnement infrarouge. Elle permet une analyse qualitative (et parfois quantitative) des matériaux et permet d'identifier les différentes liaisons chimiques qui y sont présentes.

La mesure repose sur la vibration des molécules lorsqu'elles sont exposées à un rayonnement infrarouge. En effet lorsqu'une molécule est soumise à un rayonnement infrarouge, son énergie vibrationnelle et son énergie rotationnelle sont modifiées.

L'interaction matière-rayonnement peut schématiquement se résumer à trois grands phénomènes : l'absorption, la diffusion et l'émission. La spectroscopie infrarouge repose sur le phénomène d'absorption. Un matériau est caractérisé par ses différents niveaux d'énergie. Si un faisceau le traverse et si l'énergie véhiculée par l'onde correspond à la différence d'énergie entre deux niveaux du matériau, alors il pourra y avoir absorption des photons de la fréquence correspondante par l'échantillon qui passera alors dans un état excité. Les différentes liaisons chimiques présentent des niveaux d'énergie différents ce qui permet leur identification. Le phénomène d'absorption se

caractérisé sur les spectres par des pics d'absorbance lorsque la longueur d'onde d'émission correspond aux niveaux d'énergie d'une liaison chimique donnée.

Le domaine infrarouge entre 4000 et 400 cm^{-1} correspond donc au domaine d'énergie de vibration des molécules. Les fréquences de vibration dépendent des masses des atomes et des forces de liaison. Les vibrations moléculaires sont généralement classées en deux groupes. On distingue d'une part les vibrations de valence ou d'élongation (symétriques ou antisymétriques) qui font intervenir des variations des longueurs de liaison, et d'autre part les modes de déformations pour lesquels les longueurs de liaisons restent fixes mais les angles entre ces liaisons varient. Les différents modes de vibration des molécules (Figure II.10) et leurs fréquences associées permettent l'identification des différentes liaisons chimiques.

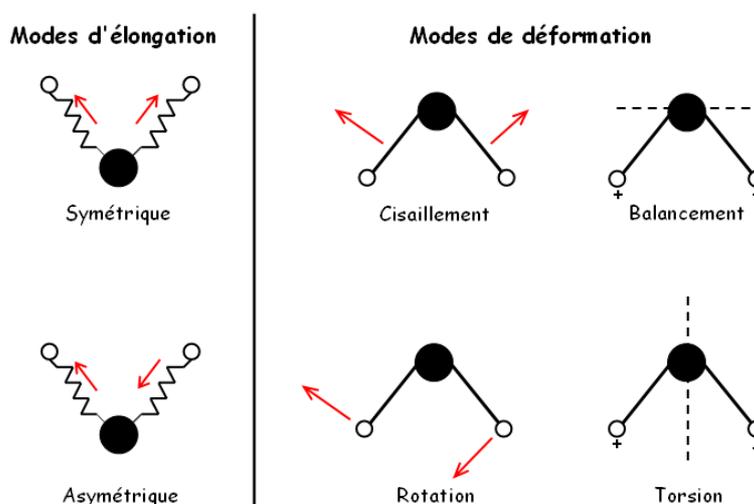


Figure II.10 : Modes de vibration en infrarouge : exemple du groupement CH_2

Un spectre infrarouge représente l'absorbance en fonction du nombre d'onde. Dans notre cas, le spectromètre infrarouge utilisé est commercialisé par la société Biorad (QS 500). Le spectromètre à transformée de Fourier fonctionne sur le principe de l'interféromètre de Michelson (Figure II.11), comportant un miroir fixe et un miroir mobile. Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice (en CSi dans notre cas). La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinaient, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

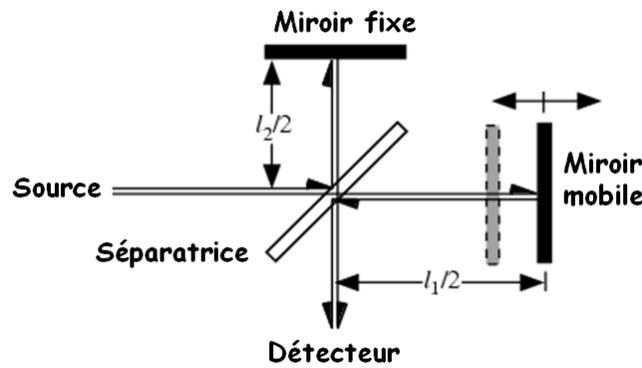


Figure II.11 : Principe du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

Le spectre brut obtenu contient, outre le spectre du matériau étudié, la signature du silicium (on travaille en transmission) ainsi que celle de l'air ambiant (principalement du dioxyde de carbone et de l'eau). Le spectre de l'air ambiant est mesuré au préalable et retiré automatiquement du spectre final. Dans le cas du silicium, il faut d'abord réaliser les spectres IR des plaques de silicium vierges. Ils sont ensuite soustraits du spectre final. Le silicium présente une signature très intense dans une gamme de nombre d'onde ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$) correspondant à des fonctions caractéristiques des résines étudiées. Il est donc primordial de supprimer la contribution du silicium.

Les différents pics observables sur un spectre infrarouge sont donc caractéristiques des différentes fonctions chimiques présentes dans le matériau. On peut identifier ces différents pics à l'aide des tables disponibles dans la littérature et ainsi suivre l'évolution de la chimie du matériau au cours des différents procédés.

Un deuxième point important dans l'exploitation des spectres infrarouges est la normalisation. En effet, la spectroscopie infrarouge est une technique quantitative. L'intensité des pics d'absorbance dépend directement de la quantité (épaisseur) de matériau présent. On peut définir l'absorbance par la relation suivante :

$$A = \frac{\sigma \cdot c \cdot d}{2,3} \quad \text{Equation II.6}$$

Avec σ la section efficace d'absorption, c la concentration volumique et d l'épaisseur

Ainsi, dans le cas de films minces déposés sur silicium, on comprend que des épaisseurs différentes de matériau donneront lieu à des intensités variables. Pour comparer des spectres infrarouges de résines avant et après procédés plasma il convient donc de les normaliser. Une première possibilité est de définir les pics correspondants aux liaisons carbone-carbone (C-C) comme étant stables. Ainsi grâce au logiciel de traitement on place les pics C-C des différents spectres à la même intensité. Néanmoins cette approche est limitée car on émet l'hypothèse que les liaisons C-C restent stables, alors qu'on ne peut pas le vérifier. La deuxième méthode est de normaliser les spectres infrarouges selon l'épaisseur des films. Ainsi chaque spectre est recalculé pour être ramené à une épaisseur choisie comme référence. Cette technique de normalisation a été utilisée pour l'étude des résines en gravure, afin de compenser la perte de matière due à la gravure. Contrairement à la première méthode citée, aucune hypothèse n'est faite sur les modifications chimiques du matériau. Néanmoins, il faut également noter que la perte d'épaisseur compensée par la normalisation peut n'être due qu'en partie à la perte de matériau. Il peut se produire également une densification du matériau. Dans le cas

d'une densification du film, l'intensité du spectre infrarouge ne varie pas. Dans le cas où les deux phénomènes sont présents, une faible erreur est donc apportée par la normalisation des spectres.

II.3.2 Analyse thermique

Afin de contrôler avec précision les différentes étapes du procédé lithographique, l'utilisation des outils de caractérisation couramment employés dans le monde des polymères s'est avérée précieuse. Ainsi, les résines devant notamment faire face à plusieurs étapes de recuit, la détermination de leurs différentes températures caractéristiques s'avère critique. Outre l'information sur les températures caractéristiques comme la température de transition vitreuse, les techniques d'analyse thermique¹⁶ peuvent permettre de mettre en évidence des modifications engendrées au sein du matériau par les différents procédés mis en jeu. Ces outils se sont donc révélés particulièrement utiles dans le cadre de ces travaux de thèse.

II.3.2.1 La transition vitreuse

Le phénomène de transition vitreuse^{17,18} est le principal changement d'état intervenant dans les polymères amorphes. La transition vitreuse est une transition du 2^{ème} ordre (discontinuité de la dérivée première de l'enthalpie) alors que la fusion est une transition du 1^{er} ordre (discontinuité de l'enthalpie). Elle marque le passage de l'état vitreux ($E > 1\text{GPa}$, mouvements locaux seulement), à l'état caoutchoutique ($E < 100\text{MP}$, mouvements coopératifs).

Elle ne remplit pas toutes les conditions d'une transition au sens thermodynamique du terme car elle marque le passage d'un état d'équilibre à un état hors équilibre.

La notion de température de transition vitreuse est directement reliée au concept de volume libre (figure II.12). Ainsi, sur le volume total occupé par un polymère (V_t), une partie est effectivement occupée par les chaînes (V_m) et une autre partie de ce volume est inoccupée, c'est ce qu'on appelle le volume libre (V_f).

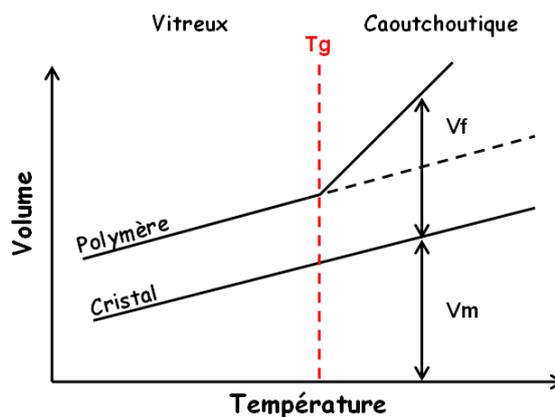


Figure II.12 : Variation du volume total d'un polymère en fonction de la température

- Pour une température $T > T_g$: le polymère est dans un état caoutchoutique. La contraction du volume total V_t avec la température lors d'un refroidissement provient non seulement de la contraction

de la matière (réduction de l'agitation thermique des molécules), c'est-à-dire de la diminution de V_m , mais aussi de la contraction du volume libre V_f contenu dans le polymère. Cette contraction du volume libre est possible grâce à la relaxation et au réarrangement des chaînes polymères.

- Pour $T < T_g$: le polymère est dans un état vitreux. La contraction du volume total V_t provient uniquement de la contraction de la matière. Il n'y a plus de réarrangement possible des chaînes polymères et la quantité de volume libre devient constante et égale à sa valeur à T_g . On parle alors de "piégeage" du volume libre pour $T < T_g$.

En pratique, la transition vitreuse est un phénomène dynamique qui se produit sur une plage de températures et qui dépend à la fois, dans le cas des résines photosensibles, des conditions de mesure (vitesse de chauffe ou de refroidissement) et de l'histoire thermique et mécanique du film polymère (dépôts, recuits).

La température de transition vitreuse dépend par ailleurs fortement de la chimie de la résine (formulation).

Ainsi, la présence de petites molécules au sein du polymère va diminuer sa température de transition vitreuse. On parle alors de ces molécules comme des plastifiants. En effet, les molécules de petites tailles vont s'immiscer entre les chaînes et ainsi augmenter les distances inter chaînes. Par conséquent les interactions entre les chaînes diminuent ce qui augmente la mobilité de celles-ci et donc la température de transition vitreuse diminue. Dans le cas d'une résine photosensible, le composé photogénérateur d'acide (PAG) agit en général comme un plastifiant

La structure du polymère influence également sur la température de transition vitreuse. Ainsi la présence de groupements latéraux de taille importante sur la chaîne du polymère aura tendance à diminuer la mobilité et donc à augmenter la température de transition vitreuse. Une modification de la température de transition vitreuse d'une résine peut ainsi être une bonne indication d'un changement dans la structure chimique du polymère.

Enfin la masse molaire influe également sur la transition vitreuse. Les polymères de faibles masses molaires ont une température de transition vitreuse inférieure aux polymères de composition chimique identique mais de masse molaire plus importante. Ceci est vrai jusqu'à une certaine valeur de masse molaire appelée masse critique au-dessus de laquelle la température de transition vitreuse devient constante.

Pour déterminer la température de transition vitreuse, deux approches sont le plus généralement envisagées :

- Mesure de la variation de la capacité calorifique (analyse enthalpique différentielle)
- Mesure de la variation du module (analyse thermomécanique)

Les deux techniques ont été employées dans le cadre de cette thèse.

II.3.2.2 Analyse enthalpique différentielle (DSC)

La technique DSC¹⁹ est la technique de caractérisation la plus utilisée pour les matériaux polymères. Le principe de cette technique consiste à soumettre un échantillon et une référence (par exemple l'air) à une rampe en température et à mesurer la quantité d'énergie nécessaire pour maintenir l'échantillon et la référence en équilibre thermique. Cette mesure permet d'accéder à la quantité de chaleur absorbée ou émise (flux de chaleur ΔH) au cours de la rampe de température.

La DSC dite "classique" utilise une rampe de température linéaire. Afin d'obtenir une meilleure précision, nous utilisons une DSC modulée. Dans ce cas, la montée en température se fait avec une modulation obtenue par une variation de la vitesse de chauffe. Cette technique permet de séparer les deux composantes du flux de chaleur : composante capacité calorifique et composante cinétique.

Le flux de chaleur en DSC modulée s'écrit alors :

$$\Delta H = \frac{dH}{dt} = C_p \cdot \frac{dT}{dt} + f(T,t) \quad \text{Equation II.7}$$

Avec : ΔH : flux de chaleur (en Watts, ou J/s)

C_p : capacité calorifique (J/°C)

$\frac{dT}{dt}$: vitesse de chauffage (°C/min)

$C_p \cdot \frac{dT}{dt}$: Flux de chaleur réversible sur lequel on retrouve la transition

vitreuse

$f(T,t)$: Flux de chaleur cinétique sur lequel on retrouve : relaxation enthalpique, évaporation, cristallisation, décomposition, réticulation, fusion.

Tout flux de chaleur détecté pour une vitesse de chauffage nulle ($dT/dt = 0$) est donc dû à des phénomènes cinétiques $f(T, t)$ dans l'échantillon. L'objectif de la DSC modulée est donc de séparer le flux de chaleur total en la part qui répond à la variation de la vitesse de chauffage, et la part qui dépend de la température absolue dans l'enceinte.

La courbe DSC obtenue (Figure II.13) représente ainsi la quantité de chaleur échangée par l'échantillon en fonction de la température. Elle permet dans le cadre de notre étude d'accéder facilement aux températures caractéristiques du polymère comme les températures de transition vitreuse, de déprotection thermique (la réaction de déprotection de la résine est ici activée par la l'énergie thermique) ou de dégradation.

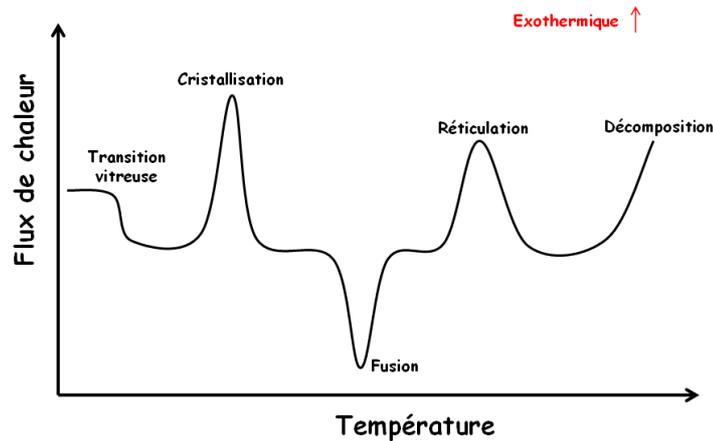


Figure II.13 : Transitions typiques observées en DSC

La température de transition vitreuse se manifeste par une brusque variation de la capacité calorifique de l'échantillon. Cette variation de capacité, notée ΔC_p , est obtenue directement à partir de la variation du flux de chaleur enregistrée au passage de T_g :

$$\Delta C_p = \frac{\Delta H}{\beta m} \quad \text{Equation II.8}$$

Avec m la masse de l'échantillon et β la vitesse de chauffe

Pour des mesures rigoureuses, il est nécessaire de préciser non seulement la méthode utilisée pour déterminer la T_g mais également la vitesse de balayage en température.

L'outil de DSC utilisé au cours de cette thèse est une DSC commercialisée par la société TA Instruments (DSC 2920). La cellule DSC (figure II.14) est composée d'un seul four contenant deux creusets en aluminium, l'un contenant l'échantillon à analyser et l'autre étant gardé vide pour servir de référence. La cellule est placée sous un flux d'azote pendant l'analyse afin d'éviter toute réaction chimique non désirée au sein de l'échantillon, comme une oxydation par exemple.

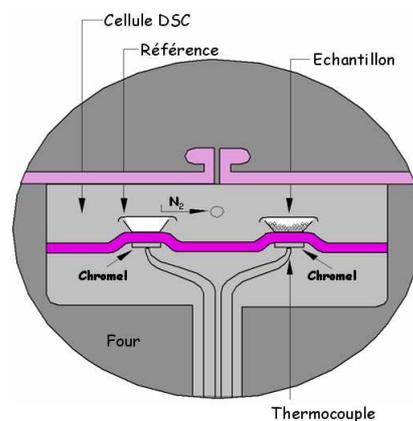


Figure II.14 : Schéma de principe d'une cellule DSC

La mesure DSC réalisée par cet appareil se déroule ainsi : les thermocouples mesurent la température des deux creusets pendant la rampe en température. Lorsque l'échantillon subit une transition, sa température est modifiée et diffère de celle imposée par le four et mesurée au niveau de la référence. Une fois la transition passée, la courbe de température de l'échantillon rejoint celle de la référence. La surface du pic observé est alors calculée, et grâce aux valeurs de calibration de l'appareil on obtient la valeur du flux de chaleur émis (exothermique) ou reçue (endothermique) par l'échantillon. La calibration est couramment réalisée sur la fusion de l'indium ($T_{\text{fusion}} = 156.6 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta H = 28.45 \text{ J.g}^{-1}$).

II.3.2.3 Analyse mécanique dynamique (DMA)

L'outil de DMA n'est en théorie pas adapté à l'étude des films minces utilisés en microélectronique. Néanmoins il a été développé une technique permettant de mesurer des transitions vitreuses de film polymères directement sur le substrat de silicium. L'avantage de cette technique par rapport à la DSC est sa plus grande sensibilité.

La technique DMA repose sur les propriétés viscoélastiques^{20,21} des polymères. Il existe deux grands types de comportement lorsqu'un matériau est soumis à une contrainte :

- Un solide parfaitement élastique (solide de Hooke) se déforme instantanément. La déformation élastique est réversible et indépendante du temps
- Un fluide parfaitement visqueux (liquide newtonien) se déforme progressivement en fonction du temps. La déformation visqueuse est irréversible

Le comportement des polymères se situe entre ces deux cas idéaux. Il possède donc une composante élastique et une composante visqueuse. Selon l'échelle de temps de l'essai, la composante élastique ou la composante visqueuse du matériau domine. Ainsi, pour une durée de sollicitation très courte, un polymère adopte un comportement vitreux (élastique). A l'inverse, pour une durée d'application de la contrainte très longue, il adopte un comportement visqueux et l'écoulement est possible. Le comportement viscoélastique linéaire des polymères ne peut être observé que pour des faibles déformations et pour des temps très courts. En viscoélasticité linéaire la contrainte et la déformation sont liés par une relation linéaire et le comportement du matériau peut être décrit par une simple fonction du temps.

Les mesures réalisées en DMA²² sont des mesures dynamiques, par opposition aux mesures statiques comme les essais de fluage et de relaxation. La méthode consiste à appliquer au matériau une déformation sinusoïdale de faible amplitude et à mesurer la contrainte sinusoïdale résultante.

Si on considère une déformation sinusoïdale γ^* de pulsation ω et d'amplitude γ_0 , elle s'exprime sous la forme :

$$\gamma^* = \gamma_0 \cdot \sin \omega t \quad \text{Equation II.9}$$

- Dans le cas d'un comportement purement élastique (de module G), la contrainte résultante est en phase avec la déformation et s'exprime sous la forme :

$$\tau^* = G \cdot \gamma^* = G \cdot \gamma_0 \cdot \sin \omega t \quad \text{Equation II.10}$$

- Dans le cas d'un comportement purement visqueux (de viscosité η), la contrainte résultante est en quadrature de phase avec la déformation et s'exprime sous la forme :

$$\tau^* = \eta \cdot \omega \cdot \gamma_0 \cdot \sin(\omega t + \pi/2) \quad \text{Equation II.11}$$

- Dans le cas d'un matériau viscoélastique, la contrainte présente un déphasage δ avec la déformation. Ce déphasage est compris entre 0 et $\pi/2$, la contrainte s'écrit alors :

$$\tau^* = \tau_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) = \tau_0 \cdot \sin(\omega t) \cdot \cos \delta + \tau_0 \cdot \cos(\omega t) \cdot \sin \delta \quad \text{Equation II.12}$$

On introduit alors les termes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ tels que :

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= \tau_0 / \gamma_0 \cdot \cos \delta \\ G''(\omega) &= \tau_0 / \gamma_0 \cdot \sin \delta \end{aligned}$$

D'où l'expression de la contrainte :

$$\tau^* = G'(\omega) \cdot \gamma_0 \cdot \sin(\omega t) + G''(\omega) \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega t) \quad \text{Equation II.13}$$

$G'(\omega)$ est appelé module de conservation. Il caractérise l'énergie emmagasinée dans l'échantillon sous forme élastique.

$G''(\omega)$ est appelé module de perte. Il caractérise l'énergie dissipée dans l'échantillon sous forme visqueuse.

- Enfin on définit :

$$\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad \text{Equation II.14}$$

où δ est appelé angle de perte, et $\tan \delta$ le facteur de perte. La température de transition vitreuse est déterminée à partir de la valeur du facteur de perte. Le passage de la transition vitreuse se traduit par une brusque chute de la composante solide (G') et donc par une forte augmentation du facteur de perte, ce qui permet de déterminer la T_g comme étant le maximum de $\tan \delta$.

Concrètement, lors d'un essai DMA, la rigidité est la mesure fondamentale de l'appareil. Elle est définie par la relation suivante :

$$K = \frac{\text{Force appliquée à l'échantillon}}{\text{Amplitude de déformation}} \quad \text{Equation II.15}$$

Pendant la mesure, les signaux bruts mesurés sont donc la force et l'amplitude de déformation. La rigidité est ensuite calculée à partir des valeurs mesurées. Le module est alors obtenu par la relation suivante :

$$G = K \cdot \text{Facteur de géométrie} \quad \text{Equation II.16}$$

Enfin la contrainte et la déformation sont calculées à partir de la force et de l'amplitude respectivement. Néanmoins il convient de noter qu'à ce jour il est impossible de réaliser des mesures quantitatives de modules sur des films minces déposés sur silicium. La technique développée ne permet que de suivre l'évolution du module ce qui est suffisant pour détecter les transitions dans les matériaux.

L'appareil de mesure DMA (DMA 2980 de TA Instruments) est décrit sur la figure II.15. L'échantillon est placé dans un mors. Selon le type de sollicitation désirée (traction, compression, cisaillement...), plusieurs types de mors peuvent être utilisés. Un four permet d'assurer la montée en température pendant l'essai. Une déformation sinusoïdale est alors appliquée verticalement, et la réponse du matériau est mesurée grâce à un capteur optique.

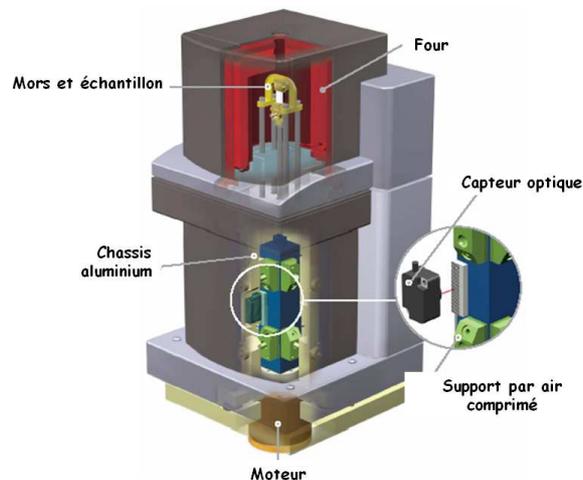


Figure II.15 : Schéma de principe de l'analyseur DMA

Comme évoqué précédemment, cet appareil n'est pas directement conçu pour réaliser des essais sur des films très minces de matériaux déposés sur silicium. La méthode développée consiste à utiliser un mors normalement destiné à la flexion encastrée. Dans ce cas, un morceau de silicium de taille connue est fixé en deux points sur le mors de flexion. La particularité de la technique est qu'on recouvre le film de résine d'un morceau de silicium vierge de même dimension (figure II.16). La résine est donc enfermée entre deux surfaces de silicium. La déformation sinusoïdale appliquée au mors mobile va donc entraîner une sollicitation de la résine confinée entre les deux épaisseurs de silicium. Cette sollicitation peut s'apparenter à un cisaillement de la résine. Les essais ont montré^{23,24} que cette technique permettait d'obtenir d'excellentes mesures de la température de transition vitreuse, avec une sensibilité bien meilleure qu'avec la technique DSC. De plus un autre avantage important est qu'elle permet la mesure des caractéristiques du film de résine directement sur le silicium, elle est donc non destructive. En DSC l'analyse ne s'effectue que sur des poudres recueillies après grattage de la plaque recouverte de résine.

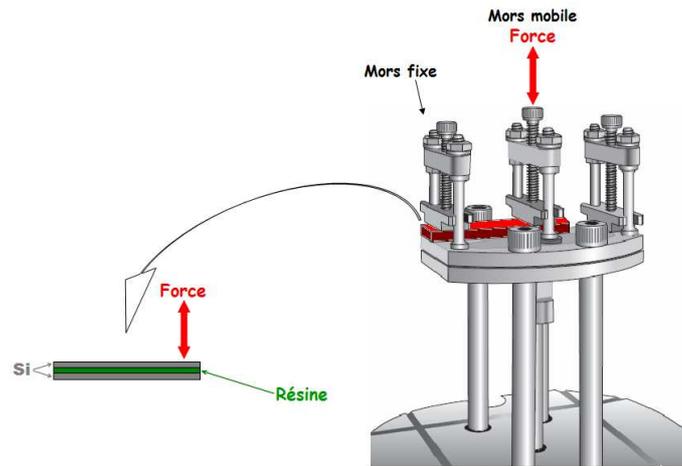


Figure II.16 : Montage de la mesure DMA

En DMA on représente généralement la variation du facteur de perte ($\tan \delta$) ou du module de conservation (G') en fonction de la température (figure II.17). La variation de ces deux facteurs en fonction de la température donne accès aux différents mouvements pouvant se produire dans le polymère pendant la montée en température. La température de transition vitreuse est alors caractérisée par la forte diminution du module de conservation (perte de la composante élastique du matériau) ou par un pic de $\tan \delta$.

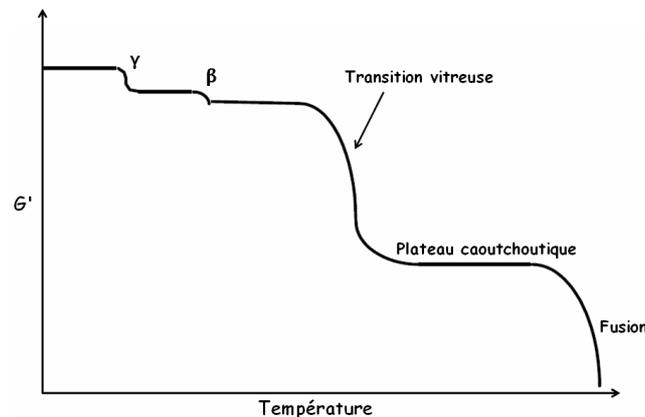


Figure II.17 : Thermogramme idéal en DMA

D'autres transitions, dites secondaires (β , γ), peuvent apparaître sur le thermogramme DMA.

On peut citer :

- Mouvement local de la chaîne principale : mouvement rotationnel intramoléculaire de segments (quatre à six atomes de longueur) de chaîne principale
- Mouvement de groupe latéral avec quelques mouvements coopératifs de la chaîne principale
- Mouvement interne dans un groupe latéral sans interférence d'un autre groupe latéral
- Mouvement d'une ou dans une petite molécule dissoute dans le polymère (ex. plastifiant)

II.3.2.4 Analyse thermogravimétrique (TGA)

L'analyse thermogravimétrique²⁵ est une technique très couramment employée pour la caractérisation des matériaux polymères. Elle est une technique complémentaire de l'analyse DSC. Le principe de base de la TGA est de mesurer la variation de masse d'un échantillon au cours d'une montée en température. Dans le cadre de la microélectronique, cette technique permet de déterminer certaines des différentes températures caractéristiques d'une résine. On peut notamment observer les déprotections thermiques de la résine, correspondant aux pertes des groupements latéraux sur la chaîne polymère. Cette technique est également importante pour comparer des résines avant et après des procédés comme la gravure plasma et l'implantation ionique. Elle a été utile dans le cadre de cette thèse pour observer des dégradations subies par les résines pendant des procédés plasma.

L'appareil utilisé au cours de cette thèse, une TGA commercialisée par TA Instruments (TGA 2950), est principalement constitué d'un four et d'une balance de précision (figure II.18). Le four est balayé par un flux d'azote pendant la mesure pour éviter des réactions non désirées comme des réactions d'oxydation.

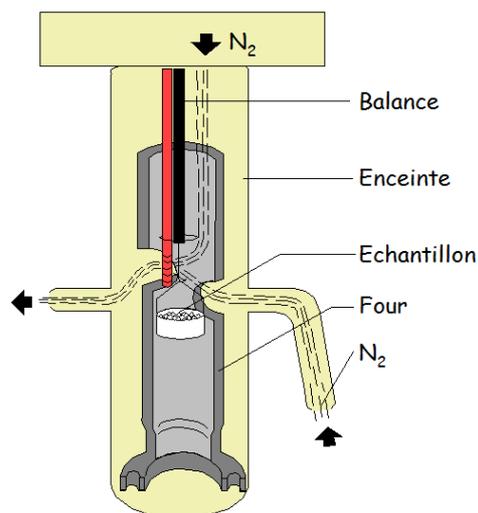


Figure II.18 : Schéma de principe de la TGA

II.3.3 Microscopie à force atomique

- **Théorie et appareillage**

La microscopie à force atomique²⁶ (AFM, Atomic Force Microscopy) est une technique particulièrement adaptée aux études topographiques. Cette technique, qui fait partie des techniques de microscopie à champ proche au même titre que la microscopie à effet tunnel (STM), permet de mesurer des rugosités avec une résolution verticale allant jusqu'à 0.02 nm. Elle fût introduite en 1986²⁷ comme une application du concept de STM permettant l'étude de surfaces de matériaux isolants à l'échelle atomique.

La technique de chaîne est basée sur la mesure des forces d'interactions entre un fin stylet (la pointe AFM) et la surface étudiée. Le capteur de force, ou levier, est un ressort-lame encastré à une

extrémité et muni d'une pointe à l'autre extrémité (figure II.19). Les interactions entre la surface étudiée et la pointe du levier modifient la déflexion de ce dernier. La mesure de ces déformations s'effectue par la réflexion d'un faisceau laser sur le levier. Un capteur (diode photoélectrique) enregistre les variations de positions du laser qui sont directement reliées à la déflexion du levier et donc à l'état de surface du matériau²⁸.

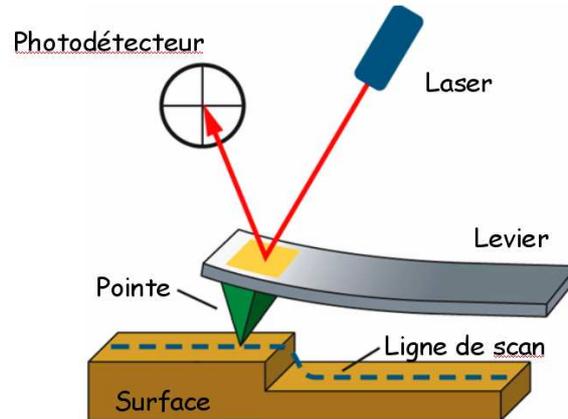


Figure II.19 : Schéma de principe de chaîne

Une mesure AFM peut être effectuée dans plusieurs modes. On distingue trois grands modes de fonctionnement.

Le premier est le mode contact. Dans ce mode la pointe touche la surface et agit comme un dispositif palpeur. Le principal inconvénient de ce mode de fonctionnement est que le contact de la pointe avec la surface peut engendrer de l'usure et des déformations, dégradant ainsi la qualité de l'image.

Le deuxième mode de fonctionnement est le mode résonnant. Dans ce cas le levier est mis en oscillation à faible amplitude (10 nm), à une fréquence égale à sa fréquence de résonance. La pointe est dans ce cas assez loin de la surface (10 à 100 nm). La force d'interaction de la pointe avec la surface va provoquer un décalage de la fréquence de résonance du levier. Inversement, pour une fréquence d'excitation donnée l'amplitude des oscillations est modifiée. Ainsi en maintenant l'un de ces deux paramètres constant, les variations du paramètre libre permettent d'accéder au gradient de force local. Du fait de l'éloignement de la pointe par rapport à la surface, la résolution de ce mode est très faible.

Le troisième mode est le mode de contact intermittent (tapping en anglais). C'est ce mode qui a été utilisé au cours de cette thèse. Dans ce cas les amplitudes d'oscillation sont plus grandes (20 à 100 nm) et la position moyenne de la pointe plus proche de la surface. A chaque cycle, la pointe vient effleurer le mur répulsif de la surface. Lorsque la pointe entre en contact avec la surface, l'amplitude des oscillations diminue du fait de la perte d'énergie due à l'impact avec la surface. La fréquence d'excitation est maintenue constante et on mesure les variations d'amplitude. L'avantage de ce mode est que les forces appliquées à l'échantillon peuvent être très réduites et le temps de contact très court n'induit pratiquement pas de forces de frottement sur l'échantillon.

Dans le cadre de cette thèse, deux types de mesures AFM ont été réalisées. La plupart des mesures ont été réalisées avec un AFM dit 2D (2 dimensions). Ce type chaîne permet de réaliser des mesures topologiques selon deux axes x et y. Les mesures sont réalisées sur des films de résines qui ne présentent aucun motif.

Dans le cas d'un AFM 2D, le paramètre mesuré est la rugosité RMS. Cette rugosité RMS est définie par la relation suivante :

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{(Z_i - Z_{moyen})^2}{N}} \quad \text{Equation II.17}$$

Avec : R_{RMS} : Rugosité RMS (nm)
 Z_i : hauteur au point i (nm)
 Z_{moyen} : hauteur moyenne de la surface (nm)
 N : nombre de mesures

Néanmoins il est nécessaire de pouvoir contrôler précisément l'aspect de surface sur des structures tridimensionnelles telles que des lignes de résine. Pour cela la technique chaîne 3D a été développée. Son fonctionnement est sensiblement différent d'un AFM 2D, sa particularité étant d'effectuer un balayage selon les trois axes x, y et z. Elle permet de reconstituer avec une très grande précision les motifs analysés. La forme de la pointe est spécialement étudiée pour accéder aux différentes parties des motifs.

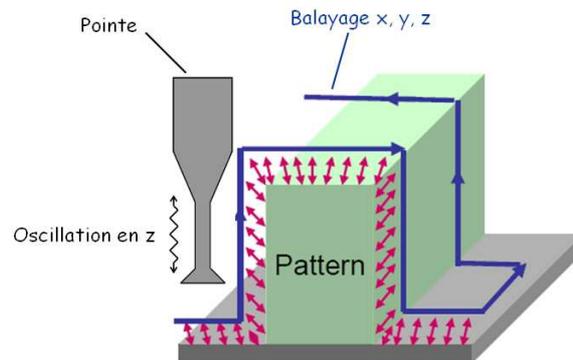


Figure II.20 : Principe de chaîne 3D

La mesure en AFM 3D se déroule un cycle de trois étapes qui se répètent :

1) **Approche** : la pointe est approchée de la surface à l'aide d'un piézoélectrique. Lorsque les forces d'attraction deviennent supérieures à la force de rappel du levier, la pointe se colle à la surface (on parle de "saut au contact"). L'amplitude devient nulle

2) **Retrait** : le piézoélectrique retire la pointe de la surface perpendiculairement à la pente locale. La pointe retrouve son amplitude libre.

3) **Déplacement** : la pointe est déplacée pour effectuer un nouveau cycle de mesure. Le déplacement se fait parallèlement à la pente locale mesurée par les points de mesures précédents.

En trois dimensions, on s'intéresse plus particulièrement aux rugosités des lignes de résines. Cette rugosité, si elle est trop importante, peut-être transférée dans les couches inférieures lors des étapes de gravure successives et entraîner des disfonctionnements dans le dispositif final. Les résines 193nm sont particulièrement sensibles à ce phénomène. On distingue deux paramètres distincts : la rugosité de bord de trait (LER, Line Edge roughness) et la rugosité sur l'épaisseur (LWR, Line Width Roughness).

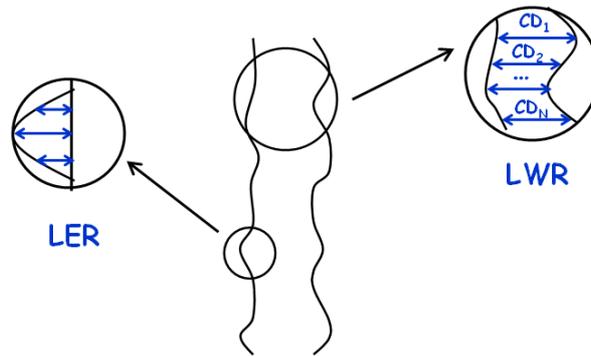


Figure II.21 : Illustration des phénomènes de LER et LWR sur une ligne de résine

Le paramètre le plus couramment utilisé est le LWR. Le LWR est défini par la relation suivante :

$$LWR = 3\sigma = 3\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (CD_i - \overline{CD})^2}{N}} \quad \text{Equation II.18}$$

Avec CD_i la dimension locale, \overline{CD} la dimension moyenne et N le nombre de mesures.

II.4 Conclusions du chapitre II

Ce chapitre a présenté les principaux outils et techniques de caractérisation physico-chimiques utilisés au cours de ces travaux de thèse. Les techniques de caractérisation chimiques (XPS, FTIR) seront particulièrement employées afin de caractériser les modifications chimiques des résines lorsqu'elles ont été exposées à un plasma. Ces techniques seront complétées par des techniques classiques d'analyses des polymères comme les techniques d'analyse thermique, afin d'obtenir des informations supplémentaires sur les phénomènes mis en évidence.

Enfin des techniques plus spécifiques à la microélectronique comme la microscopie à force atomique (notamment en 3D) et les mesures ellipsométriques nous permettront de travailler sur les apports en terme d'applications industrielles de ces travaux de thèse.

Bibliographie du chapitre II

1 **S. Pan, S. Xu et D. Podlesnik,**

"Decoupled plasma source technology: Process region choices for silicide etching",
Jap. J. Appl. Phys. 36, 2514 (1997)

2 **S. Ma, M. Jain et J. D. Chinn,**

"Evaluation of plasma charging damage during polysilicon gate etching process in a decoupled plasma source reactor"
J. Vac. Sci. Technol. A 16, 1440 (1998)

3 **J. Marks, K. Collins, C. L. Yang, D. Groechel, P. Keswick, C. Cunningham,**

"Introduction of a new high-density plasma reactor concept for high-aspect ratio oxide ion etcher"
Proc. SPIE, 1803, 235 (1993)

4 **M. Nakasuji et H. Shimizu,**

"Low voltage and high speed operating electrostatic wafer chuck"
J. Vac. Sci. Technol. A 10, 3573 (1992)

5 **F. Bernoux,**

"Ellipsométrie – Théorie"
Techniques de l'ingénieur, R 6490

6 **F. Bernoux,**

"Ellipsométrie – Instrumentation et applications"
Techniques de l'ingénieur, R 6491

7 **D. Briggs et M. P. Seah,**

"Practical surface analysis by Auger and X-Ray photoelectrons spectroscopy"
Wiley (1983)

8 **M. Froment et al.,**

"Surfaces, interfaces et films minces"
Dunod (1990)

9 **J. F. Watts et J. Wolstenholme,**

"An introduction to surface analysis by XPS and AES"
Wiley (2003)

10 **T. M. Duc,**

"Analyse de surface par ESCA – Principe et instrumentation"
Techniques de l'ingénieur, P 2625

11 **T. M. Duc,**

"Analyse de surface par ESCA – Analyse élémentaire et applications"
Techniques de l'ingénieur, P 2626

12 **G. Hollinger,**

"Spectroscopies de photoélectrons: XPS ou ESCA et UPS"
Techniques de l'ingénieur, P 2625_4_1986

13 **C. N. Berglund et W. E. Spicer,**

"Photoemission studies of copper and silver: theory"
Physical review 136A, 1030 (1964)

14 **W. E. Spicer,**

"Photoemissive, photoconductive and optical absorption studies of alkali-antimony compounds"
Physical review 112, 114 (1958)

15 **M. Dalibart et L. Servant,**

"Spectroscopie dans l'infrarouge"
Techniques de l'ingénieur, P 2845

16 **G. Teyssède et C. Lacabanne,**

"Caractérisation des polymères par analyse thermique"
Techniques de l'ingénieur, P 3274

17 **E. J. Donth,**

"Relaxations and thermodynamics in polymers – Glass transition"
Akademie Verlag GmbH (1992)

18 **J-P. Trintignon, J. Verdu, A. Dobraczynski et M. Piperaud,**

"Matières plastiques – Structures-Propriétés, Mise en œuvre, Normalisation"
Editions Nathan (2002)

19 **C. Eyraud, A. Accary,**

"Analyses thermiques et calorimétriques différentielles"
Techniques de l'ingénieur, P 1295

20 **J. D. Ferry,**

"Viscoelastic properties of polymers, 3rd edition"
Wiley (1980)

21 **C. Carrot, J. Guillet**

"Viscoélasticité linéaire des polymères fondus"
Techniques de l'ingénieur, AM 3620

22 **L. Li,**

"Dynamic Mechanical Analysis (DMA) – Basics and Beyond"

<http://academic.sun.ac.za/UNESCO/PolymerED2000/Conf2000/LinLiDma-SF.pdf>

- 23 **R. Tiron, C. Petitdidier, A. Bazin, M. May et B. Mortini,**
"Caractérisation des propriétés thermo mécaniques des couches ultramines par Analyse Mécanique Dynamique"
Journées Annuelles de la SF2M (2007)
- 24 **C. Petitdidier, R. Tiron, S. Derroug, C. Sourd, L. Koscianski et B. Mortini,**
"Mechanical Dynamical Analysis of ultra thin resist films for microlithography applications"
Proc. SPIE Vol. 6591 (2007)
- 25 **J-L. Daudon,**
"Thermogravimétrie"
Techniques de l'ingénieur, P 1260
- 26 **J-C Rivoal, C. Fretigny,**
"Microscopie à force atomique (AFM)"
Techniques de l'ingénieur, R 1394
- 27 **G. Binnig, C. F. Quate et C. Gerber,**
"Atomic Force Microscope"
Phys. Rev. Lett. 56, 930 (1986)
- 28 **G. Meyer et N. M. Amer,**
"Novel optical approach to atomic force microscopy"
Appl. Phys. Lett. 53, 1045 (1988)

Chapitre III :

Caractérisation des résines
photosensibles

Chapitre III : Caractérisation des résines photosensibles

Cette partie est destinée à la caractérisation des résines à amplification chimique utilisées au cours de cette thèse. L'objectif est d'acquérir une excellente connaissance des différentes caractéristiques de ces matériaux afin de pouvoir analyser au mieux leur comportement vis-à-vis des plasmas.

III. I Caractérisation de la résine 248 nm de référence

La résine 248 nm utilisée est une résine positive commerciale dont la structure est représentée sur la figure III.1. Le polymère est un terpolymère Poly(hydroxystyrène)/Poly(styrène)/Tertiobutyle Acrylate (PHS/PS/TBuA). Le groupement protecteur de cette résine (groupe partant) est l'acrylate de tertiobutyle (TbuA).

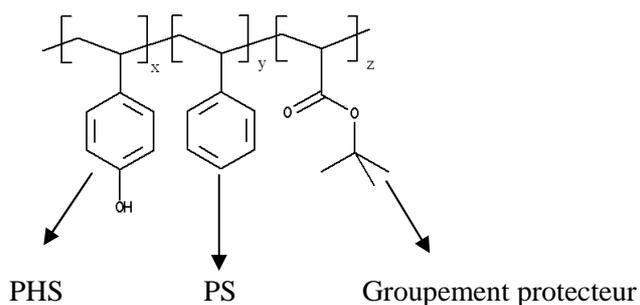


Figure III.1 : Résine 248 mn de référence

III.I.1 Analyse thermique

Les premières caractérisations mises en œuvre sont les techniques d'analyse thermique (DSC, TGA). Ces mesures nous ont permis de déterminer les différentes températures caractéristiques de la résine pour ensuite suivre leurs évolutions après des procédés plasma. De plus, elles vont nous permettre une meilleure interprétation des spectres infrarouges obtenus par la suite.

Afin d'analyser la résine dans des conditions de procédés réalistes, la résine est déposée sur une plaque de silicium à une vitesse de 3500 tpm, puis soumise à un recuit de 110°C pendant 60s. L'épaisseur de résine obtenue dans ce cas est d'environ 350 nm.

Les conditions utilisées pour les analyses DSC et TGA sont les suivantes :

- En DSC : - Vitesse de chauffe : 5°C/min
- Modulation : +/- 1°C/min
- Plage de température : de -10°C à 300°C

En TGA : - Vitesse de chauffe : 10°C/min
 - Plage de température : de l'ambiante à 500°C

Ces conditions sont des conditions standard utilisées au laboratoire pour l'analyse des résines photosensibles. Elles resteront inchangées pour toutes les analyses effectuées au cours de cette thèse.

La figure III.2 présente le thermogramme de l'analyse DSC de la résine positive 248 nm.

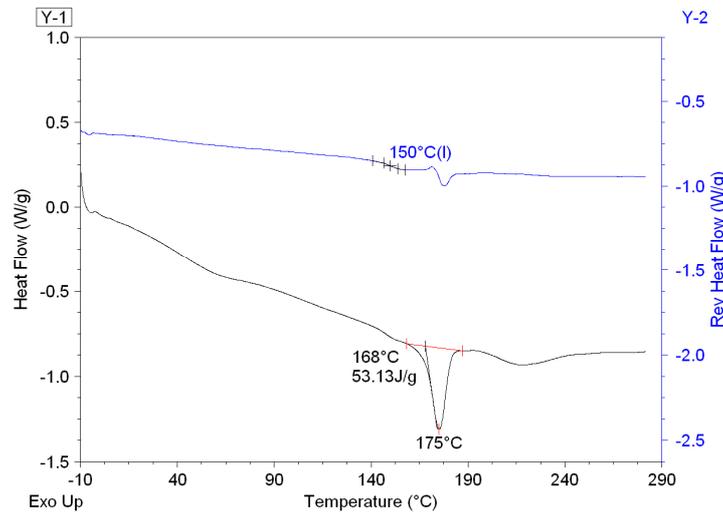


Figure III.2 : Thermogramme DSC de la résine 248 nm de référence

L'analyse DSC nous permet d'accéder à deux températures caractéristiques de cette résine : la température de transition vitreuse, sur le flux de chaleur réversible (en bleu), est mesurée à 150°C. La température de déprotection thermique de la résine, sur le flux de chaleur total, est mesurée à 168°C. On mesure la température de déprotection de la résine au début de la réaction de déprotection, on parle alors de T_{od} (onset of deprotection). La température correspondant au maximum du pic de déprotection (ici 175°C) dépend de la masse d'échantillon utilisée et ne sera donc pas utilisée.

La résine a été également analysée par TGA pour suivre sa stabilité thermique (Figure III.3).

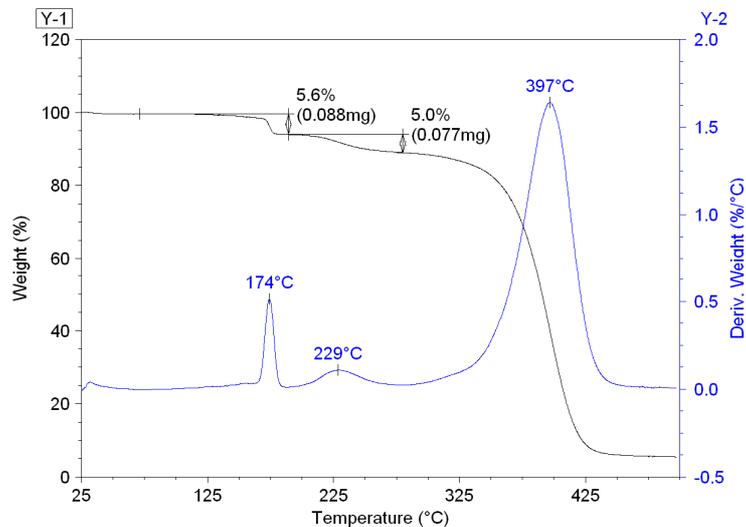


Figure III.3 : Thermogramme TGA de la résine 248 nm de référence

Les températures correspondantes aux différentes pertes de masse sont relevées sur le signal dérivé.

Il apparaît sur le thermogramme TGA deux pertes de masses à 174°C et 229°C, le pic à 397°C étant la dégradation de la chaîne principale du polymère. L'une de ces pertes peut être attribuée à la dégradation du groupement protecteur de la résine, et l'autre à la dégradation du PAG de la résine. Les groupements PS et PHS sont stables jusque 275°C et ne peuvent donc pas être responsables des deux premiers pics observés. En comparant l'analyse TGA avec l'analyse DSC présentée précédemment, on peut attribuer la perte de masse observée à 174°C à la réaction de déprotection thermique de la résine, détectée à 175°C par DSC. Dans ce cas, le pic apparaissant à 229°C peut correspondre à la dégradation du PAG de la résine. La part exacte de chaque monomère dans la résine étant inconnue, il nous est impossible de calculer le pourcentage en masse théorique du groupement protecteur et de comparer cette valeur à la perte de masse observée par TGA.

III.1.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR)

La figure III.4 présente le spectre infrarouge général de la résine 248 nm de référence.

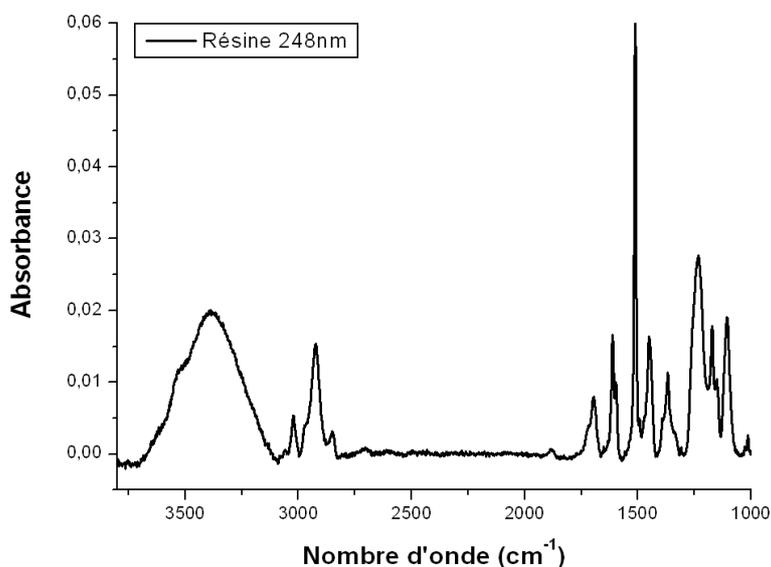


Figure III.4 Spectre FTIR de la résine 248nm de référence

Les tables IR présentes dans la littérature³ permettent d'identifier directement certains des différents pics d'absorbance observés. On relève les pics caractéristiques suivant :

- les groupements –OH vers 3390 cm^{-1}
- les groupements –CH₂ et –CH₃ entre 2845 et 3035 cm^{-1} (élongation symétrique et antisymétrique), et entre 1440 et 1475 cm^{-1} (flexion CH₂ et déformation antisymétrique CH₃)
- les groupements C=C aromatiques à 1515 cm^{-1}

Il apparaît difficile d'attribuer un pic d'absorbance au groupement protecteur de cette résine, l'acrylate de tertibutyle (TBuA). Afin d'identifier ce pic, on utilise les résultats obtenus en analyse thermique qui nous permettent de connaître la température de déprotection thermique de cette résine.

L'objectif est ensuite de chauffer une plaque de résine 248 nm autour de sa température de déprotection et ensuite d'observer par FTIR les pics d'absorbance modifiés.

Afin d'identifier la contribution du groupement protecteur sur le spectre infrarouge, une plaque de résine a été chauffée à plusieurs températures jusqu'à 200°C pendant trois minutes. D'après le thermogramme DSC (Figure III.2), on doit de cette façon amorcer la déprotection thermique de la résine. Un spectre FTIR est ensuite réalisé et superposé au spectre de référence (Figure III.5). Afin de tenter d'identifier sur le spectre infrarouge la présence du groupe protecteur acrylate de tertibutyle par sa fonction ester, on réalise un agrandissement de la zone correspondante sur le spectre (liaisons C-O-C).

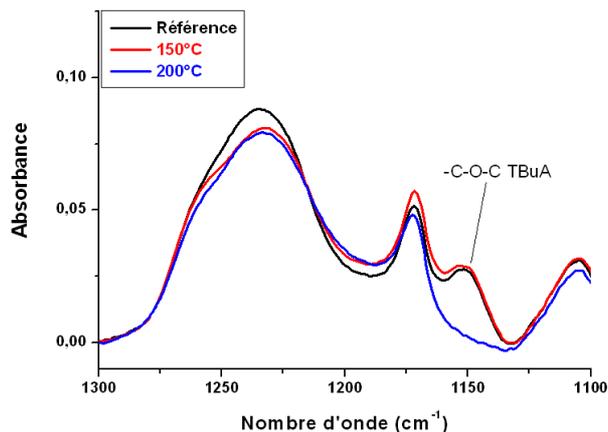


Figure III.5 : Evolution de l'absorbance avec la température

Dans les tables infrarouges, les groupements C-O-C des esters sont répertoriés dans une large gamme de longueur d'onde comprise entre 1150 et 1280 cm^{-1} . Le spectre de la résine 248 nm présente plusieurs pics dans cette gamme. Après chauffage de la résine à 200°C, on observe la diminution brutale d'un pic situé à 1150 cm^{-1} . On peut ainsi attribuer ce pic au groupement protecteur de la résine. Les deux autres pics visibles à 1234 et 1170 cm^{-1} ne subissent pas d'évolution bien qu'ils soient dans la gamme de nombre d'onde des groupes C-O-C. Néanmoins, si on superpose les spectres infrarouges du PS et du PHS (Figure III.6) on voit que ces deux pics sont présents sur le spectre du PHS. Le monomère PHS ne contenant aucun groupement ester, on peut en conclure que ces deux pics ne sont pas attribuables au groupement protecteur et que seul le pic à 1150 cm^{-1} permet de suivre une éventuelle déprotection de la résine.

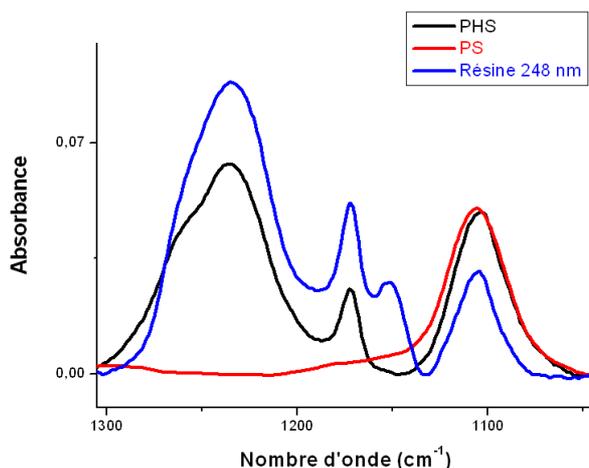


Figure III.6 : Superposition des spectres infrarouge de la résine 248 nm, du PS et du PHS

Ainsi il nous sera possible de suivre l'évolution de ce pic pour détecter des éventuelles dégradations de la résine pendant des procédés plasma.

Un agrandissement de la zone entre 1300 et 1800 cm^{-1} permet d'observer d'autres modifications du spectre infrarouge après chauffage de la résine (Figure III.7).

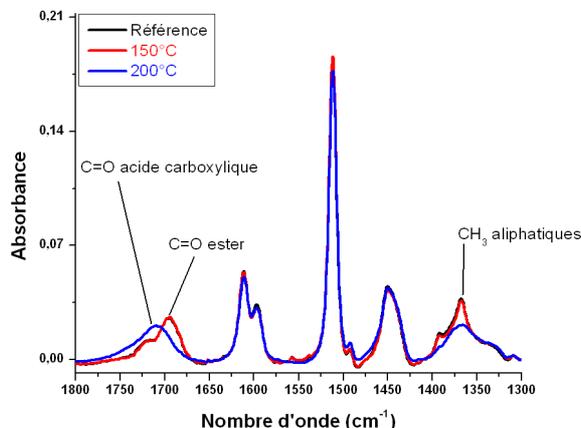


Figure III.7 : Evolution du spectre infrarouge dans la gamme 1300-1800 cm^{-1}

Le pic d'absorbance apparaissant à 1366 cm^{-1} environ sur le spectre de référence correspond dans les tables aux groupements $-\text{CH}_3$ dans les composés aliphatiques (déformation symétrique). Ce pic peut donc être attribué aux groupements $-\text{CH}_3$ du tertiobutyl acrylate qui est le seul groupement de la résine à comporter des groupements méthyles dans sa structure. Après chauffage à 200°C, l'intensité de ce pic diminue, ce qui correspond à la déprotection thermique de la résine et est donc cohérent avec l'analyse de la figure III.5.

Le pic d'absorbance apparaissant à 1695 cm^{-1} sur le spectre de référence peut être attribué selon les tables aux groupements carbonyles $-\text{C}=\text{O}$ présents dans les esters de la résine. La présence d'un deuxième pic vers 1715 cm^{-1} peut être attribuée au monomère hydroxystyrène. En effet, le spectre infrarouge du poly(hydroxystyrène) (PHS) présente un pic pour ce nombre d'onde. Ce pic n'apparaît pas dans le cas du poly(styrène) (PS) et est donc caractéristique de ce monomère. On s'attend donc à voir ce pic évoluer lorsque la résine est chauffée. Et effectivement, au-delà de la température de déprotection thermique, on retrouve un pic assez large, moins intense et légèrement décalé en nombre d'onde. Le pic est observé à 1710 cm^{-1} , ce qui peut correspondre selon les tables aux groupements $-\text{C}=\text{O}$ présents dans les acides carboxyliques mais également au PHS. Avec la résine étudiée, le mécanisme de déprotection en présence d'acide peut se décrire de la façon suivante :

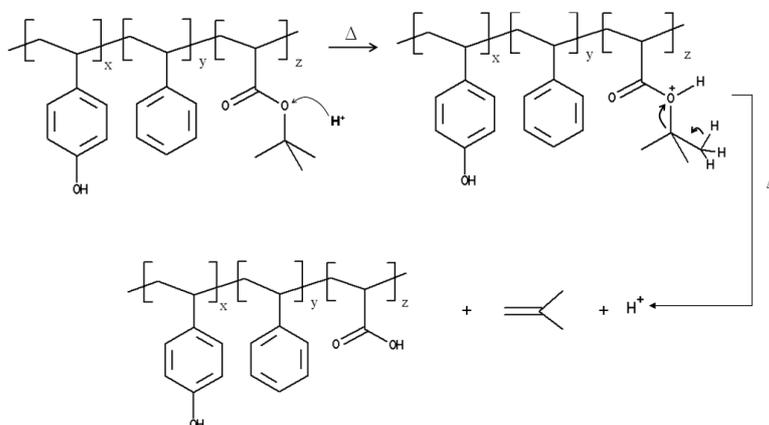


Figure III.8 : Mécanisme de déprotection de la résine 248 nm de référence

Néanmoins il apparaît difficile de vérifier cette hypothèse (formation d'acide) car la présence d'un pic correspondant au PHS proche du pic attribué aux groupements -C=O de l'ester rend difficile le suivi du groupement protecteur par ce pic. Le pic à 1150 cm^{-1} (C-O-C) est donc le moyen le plus simple de suivre le groupement protecteur de la résine.

Les trois autres pics visibles dans cette gamme de nombre d'onde peuvent être attribués aux cycles benzéniques pour les deux pics à $1595/1610\text{ cm}^{-1}$ et 1513 cm^{-1} (élongation de cycle) et aux groupements -CH_2 aliphatiques (mode de torsion) de la chaîne principale du polymère pour le pic à 1450 cm^{-1} .

La figure suivante résume les différentes contributions identifiées sur le spectre FTIR de la résine 248 nm.

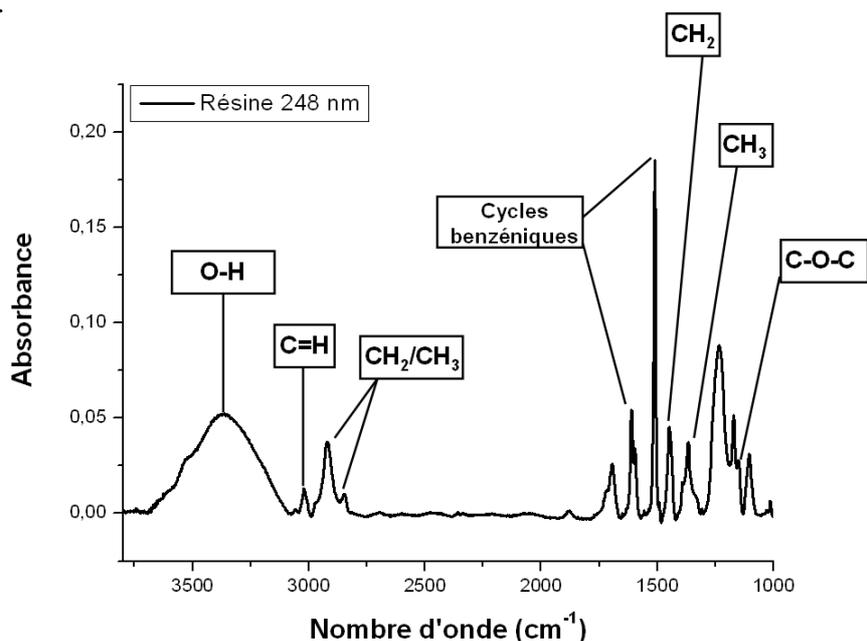


Figure III.9 : Identification des pics d'absorbance du spectre de la résine 248 nm

Les différents pics caractéristiques de la résine 248 nm sont répertoriés dans le tableau suivant:

Nombre d'onde (cm^{-1})	Liaison
3366	-OH (monomère hydroxystyrène)
3020	=CH (aromatiques)
2970/2920/2847	-CH ₃ et CH ₂ aliphatiques
1715	-C=O ester (tBuA)
1695	-hydroxystyrène
1610/1595/1513	-cycles benzéniques
1450	-CH ₂ aliphatiques
1366	-CH ₃ aliphatiques
1235/1172	-PHS/PS
1150	-COC ester

Tableau III.1 : Identification des pics infrarouge pour la résine 248 nm

III.1.3 Ellipsométrie spectroscopique

Les différentes mesures d'épaisseur sont réalisées par ellipsométrie. Afin d'identifier les paramètres n et k pour la résine 248 nm, un modèle de type Cauchy transparent a été utilisé pour modéliser le spectre obtenu sur la résine de référence. L'acquisition ellipsométrique est réalisée sur une gamme de longueur d'onde comprise entre 460 et 800 nm. Pour des longueurs d'onde plus basse, notamment en dessous de 300 nm, le faisceau incident de l'ellipsomètre pourrait localement dissocier le PAG et modifier la résine.

Dans le cas d'un modèle Cauchy transparent, les paramètres sont les suivants :

$$n(\lambda) = A + \frac{B \cdot 10^4}{\lambda^2} + \frac{C \cdot 10^9}{\lambda^4} \quad \text{Equation III.1}$$

$$k(\lambda) = 0 \quad \text{Equation III.2}$$

Avec A, B et C les paramètres de dispersion.

L'évolution du paramètre n en fonction de la longueur d'onde (appelée courbe de dispersion) pour la résine 248 nm est présentée sur la figure III.10 :

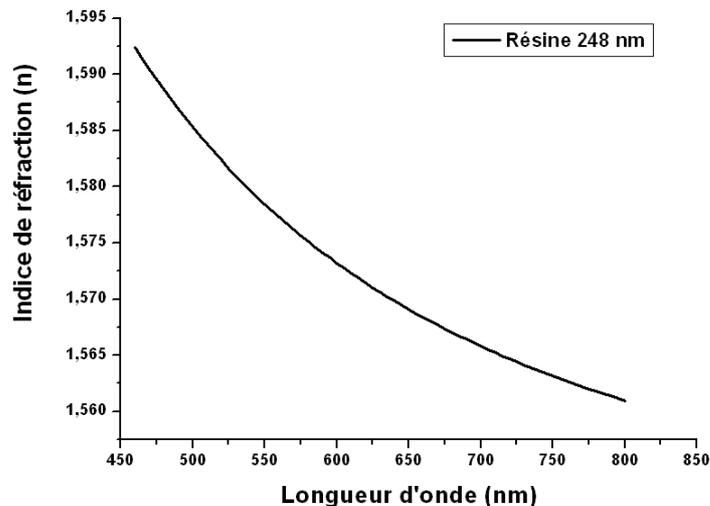


Figure III.10 : Courbe de dispersion de la résine 248 nm

La courbe de dispersion obtenue donne un indice de réfraction $n = 1.57$ ($\lambda = 600$ nm). A titre de comparaison, l'indice optique du poly(styrène) pour cette même longueur d'onde est de 1.59.

III.2 Caractérisations des résines 193 nm

Pour les études concernant les résines 193 nm, deux polymères modèles ont été utilisés. Ce choix a été fait au détriment d'une résine commerciale afin de pouvoir connaître avec exactitude la chimie des polymères utilisés. Les polymères utilisés sont bien représentatifs des résines 193 nm actuelles. Leur structure est présentée sur la figure III.11.

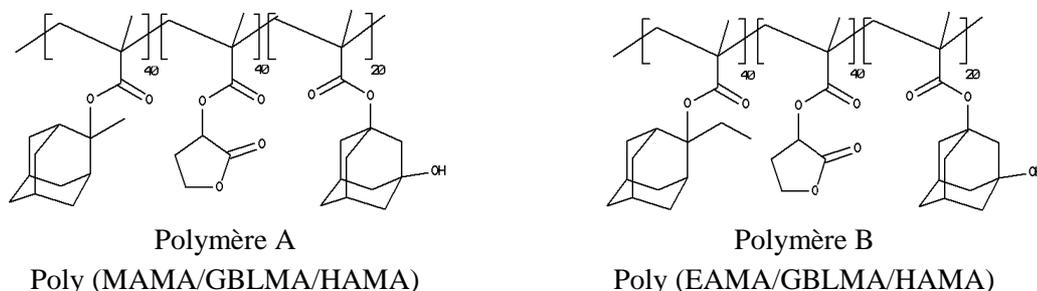


Figure III.11 : Polymères modèles 193 nm

Les polymères modèles sont dissous dans un solvant adapté (PGMEA : propylène glycol monométhyl ether acetate). Le dépôt des résines sur silicium est effectué à 1500 tpm, et le recuit est effectué à 115°C pendant 60s. L'épaisseur de résine obtenue dans ces conditions est d'environ 270 nm, ce qui est l'ordre de grandeur pour les technologies avancées.

III.2.1 Analyse thermique

Les deux résines 193 nm ont été caractérisées par analyse thermique (DSC, TGA et DMA) afin de déterminer leurs températures caractéristiques. Deux méthodes ont été utilisées pour mesurer la température de transition vitreuse de ces matériaux et les résultats donnés par ces méthodes sont ici comparés.

La figure III.12 présente l'analyse DSC du polymère A.

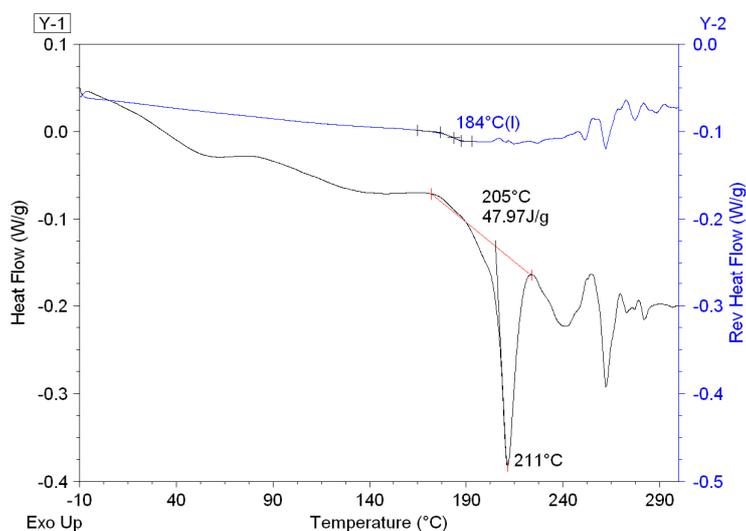


Figure III.12 : Thermogramme DSC de référence du polymère A

L'analyse DSC permet d'identifier deux températures caractéristiques de cette résine : la température de transition vitreuse visible sur le flux réversible est mesurée à 184°C et le pic de déprotection thermique sur le flux de chaleur total à 212°C. Là encore on considère la température au début du pic de déprotection. La température relevée ici est donc de 172°C.

La figure III.13 présente la même analyse pour le polymère B.

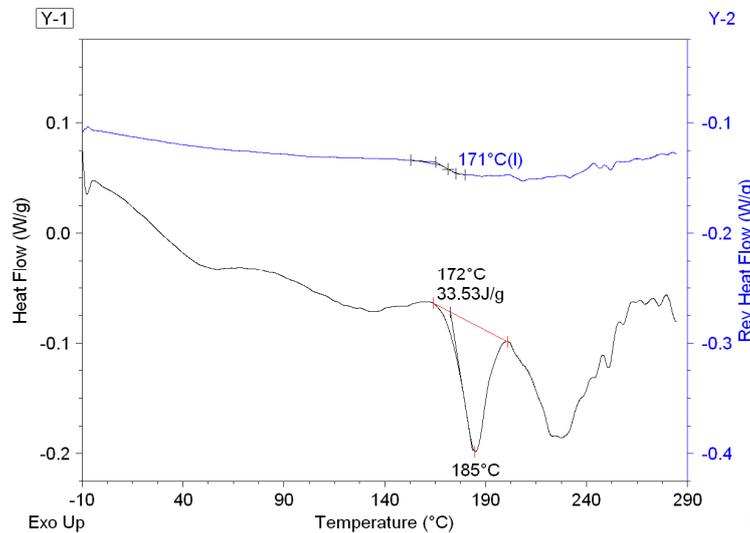


Figure III.13 : Thermogramme DSC du polymère B

La température de transition vitreuse est détectée plus basse que pour le premier polymère, à 171°C dans ce cas. De même la température de déprotection thermique est significativement plus faible, à 185°C. Ainsi l'énergie d'activation du polymère B est plus faible que celle du polymère A. Cette différence peut être expliquée par la différence de structures entre les deux groupements protecteurs.

Afin de renforcer les moyens de caractérisations, notamment après plasma, les deux polymères ont également été caractérisés par DMA.

Les conditions de l'analyse DMA sont les suivantes :

- Rampe de température : 5°C/min de l'ambiante à 300°C
- Fréquence d'oscillation : 1Hz
- Amplitude d'oscillation : 10 μ m

Les thermogrammes DMA des deux résines étudiées sont présentés sur les Figures III.14 et III.15.

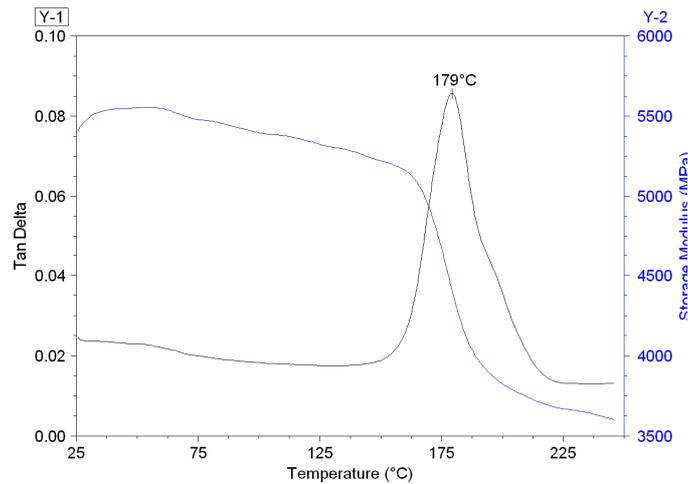


Figure III.14 : Thermogramme DMA du polymère A

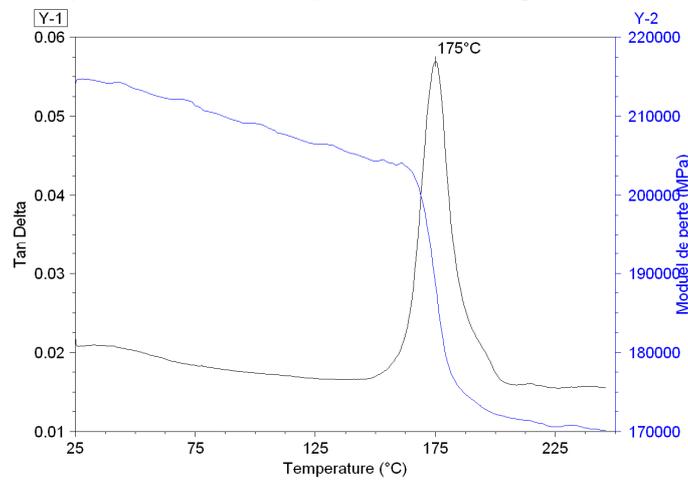


Figure III.15 : Thermogramme DMA du polymère B

Les analyses DMA donnent donc des mesures relativement proches des valeurs observées en DSC. Il faut néanmoins éviter de comparer les valeurs obtenues par ces deux techniques qui sont très différentes dans leur approche et leur mode de mesure. Néanmoins on peut voir que l'analyse DMA s'applique donc bien aux mesures de Tg de films minces sur silicium et s'avèrera particulièrement pertinente pour la suite de ces travaux de thèse.

	DSC	DMA
Polymère A	Tg = 184°C	Tg = 179°C
Poymère B	Tg = 171°C	Tg = 175°C

Tableau III.2 : Mesures de Tg des résines 193 nm

L'analyse TGA est un très bon complément des mesures DSC. Elle permet d'accéder aux différentes températures de dégradation des résines. La comparaison de thermogrammes TGA avant et après procédés plasma est un bon moyen d'observer des dégradations subies par les résines.

La figure III.16 présente le thermogramme TGA du polymère A après dépôt et recuit.

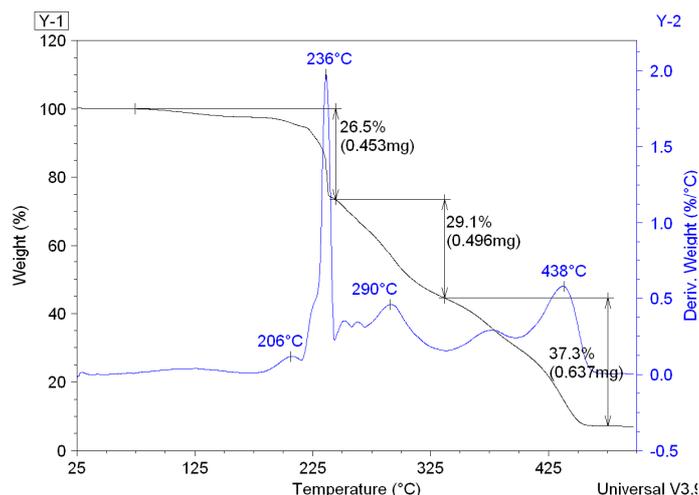


Figure III.16 : Thermogramme TGA du polymère A

En connaissant la chimie exacte des deux polymères modèles, nous avons pu calculer les pourcentages massiques théoriques des différents groupements latéraux afin de les comparer avec les pertes de masses observées en TGA. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau suivant.

	Pourcentage en masse (%)	
	Polymère A	Polymère B
Groupe protecteur	29.5	31.3
Groupe lactone	16.9	16.5
Groupe polaire	22.2	21.6

Tableau III.3 : Pourcentages en masse théoriques pour les résines 193 nm

Les proportions de chaque monomère dans le polymère final sont des valeurs statistiques, les pourcentages en masse calculés sont donc des valeurs estimées. On voit que dans le cas de polymères complexes comme ceux utilisés dans les résines 193 nm il est très difficile d'attribuer les différentes pertes de masse observées en TGA aux différents groupements présents dans le polymère. De plus, on peut avoir plusieurs phénomènes qui se superposent, ce qui empêche toute identification absolue des différents pics. La comparaison avec le résultat obtenu en DSC peut apporter un éclairage supplémentaire. Dans le cas du polymère A, on observe par DSC la déprotection thermique de la résine à 212°C. En TGA cette valeur pourrait correspondre au pic de perte de masse à 236°C et à une perte de masse de 26.5%, la masse théorique du groupement protecteur étant de 29.5%.

Le thermogramme TGA du polymère B est présenté sur la figure III.17.

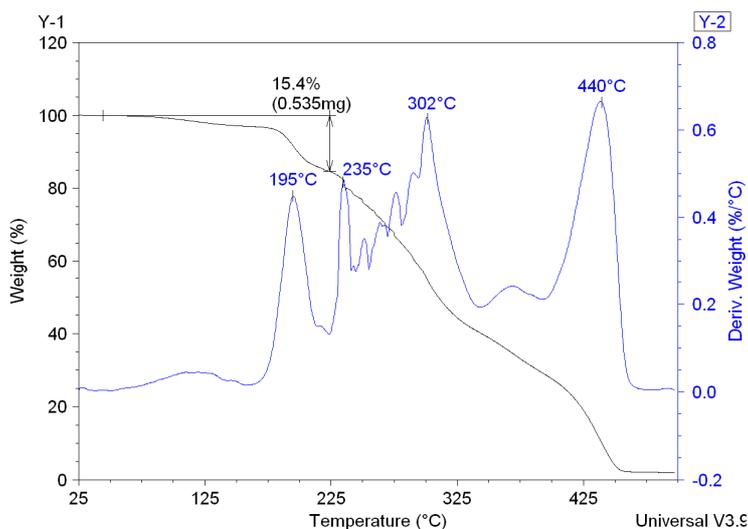


Figure III.17 : Thermogramme TGA du polymère B

De la même manière que pour l'autre polymère, l'identification des différents pics de perte de masse est difficile. On peut néanmoins souligner que la TGA confirme l'observation faite par DSC, à savoir que la déprotection thermique pour le polymère B se fait plus tôt que pour le polymère A (195°C contre 236°C en TGA).

Bien qu'il soit difficile d'attribuer les différentes pertes de masse, la comparaison des analyses TGA avant et après exposition à des plasmas pourra apporter des informations sur le comportement des résines.

III.2.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR)

La figure III.18 présente le spectre infrarouge du polymère A ainsi que les principales fonctions chimiques directement identifiables.

Les différents pics caractéristiques sont les suivants :

- les groupements –OH vers 3520 cm^{-1}
- les groupements –CH₂ et –CH₃ entre 2820 et 3100 cm^{-1} (élongation symétrique et antisymétrique), et entre 1420 et 1500 cm^{-1} (flexion CH₂ et déformation antisymétrique CH₃)
- les groupements –C=O dans les lactones vers 1795 cm^{-1} (élongation C=O)
- les groupements –C=O dans les esters et acides carboxyliques vers 1725 cm^{-1} (élongation C=O)
- les groupements C-O-C des lactones, esters et acides carboxyliques entre 1070 et 1320 cm^{-1}

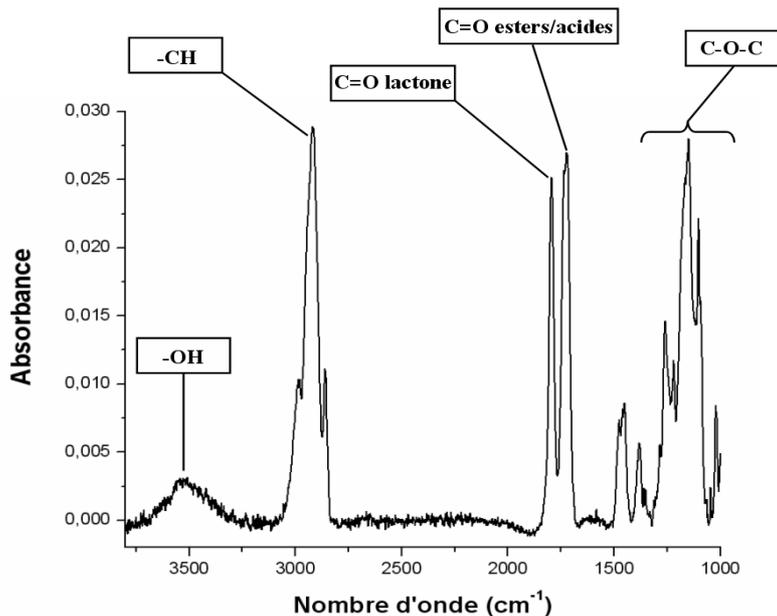


Figure III.18 : Spectre infrarouge du polymère A

Afin d'identifier plus précisément les pics d'absorbance observés et les attribuer aux différents monomères, le spectre de la résine a été comparé aux spectres des trois homopolymères pris séparément (source : RHEM).

La figure III.19 présente l'agrandissement de la région correspondant aux groupements $-CH$, pour les trois homopolymères et le polymère.

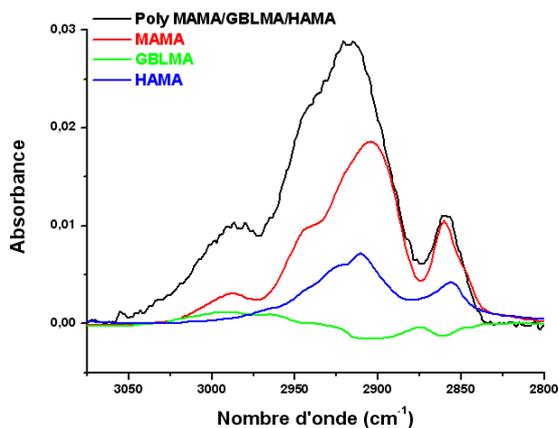


Figure III.19 : Identification des contributions des monomères pour les groupements $-CH$

On observe ainsi que le monomère GBLMA (lactone) n'apporte pas de contribution significative dans cette gamme de longueurs d'onde. Pas contre on distingue nettement les différentes contributions apportées par les monomères MAMA et HAMA. La présence d'un pic d'absorbance à 2988 cm^{-1} sur le spectre du MAMA semble caractéristique de ce monomère. En effet ce pic n'apparaît pas dans le cas du HAMA. Ainsi en comparant les structures chimiques des deux monomères on peut attribuer ce pic au groupement méthyle présent sur le cycle adamantane du monomère MAMA. Cette

observation nous permettra par la suite de suivre plus facilement l'évolution de ce groupement qui est le groupement protecteur de la résine.

De la même façon, la figure III.20 représente l'agrandissement de la région correspondant aux groupements C=O, pour les trois monomères et le polymère.

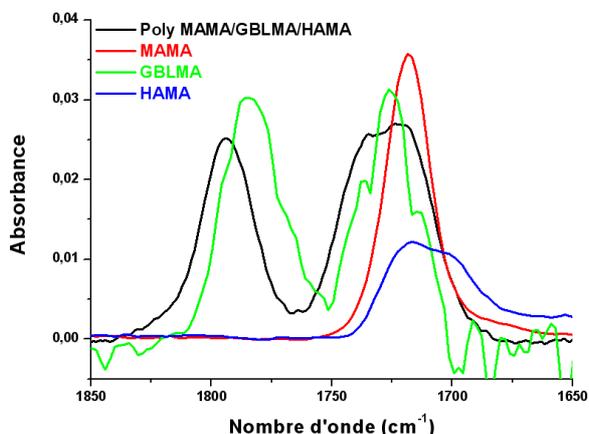


Figure III.20 : Identification des contributions des monomères pour les groupements $-C=O$

Le spectre confirme donc que le pic d'absorbance à 1795 cm^{-1} peut être attribué à la seule contribution des liaisons $-C=O$ à l'intérieur du cycle de la lactone. Le deuxième pic à 1725 cm^{-1} regroupe les contributions des trois fonctions esters présentes dans les trois différents monomères. La présence de ces trois contributions explique la largeur du pic pour le polymère par rapport aux monomères.

Enfin la figure III.21 représente l'agrandissement de la région correspondant aux groupements C-O-C, pour les trois monomères et le polymère.

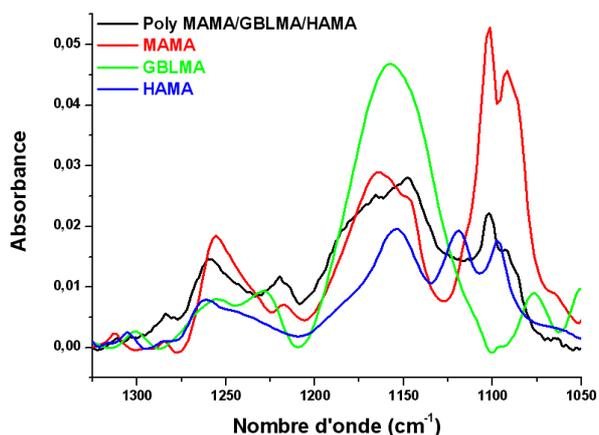


Figure III.21 : Identification des contributions des monomères pour les groupements $-C-O-C$

Dans ce cas les contributions des différents monomères sur le spectre infrarouge sont multiples et il est difficile de toutes les isoler. Afin de tenter d'expliquer les pics observés, une plaque de résine a été chauffée au-delà de sa température de déprotection thermique ($\sim 190^\circ\text{C}$). L'évolution du spectre infrarouge dans la gamme de nombre d'onde $1350\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ est présentée sur la figure III.22

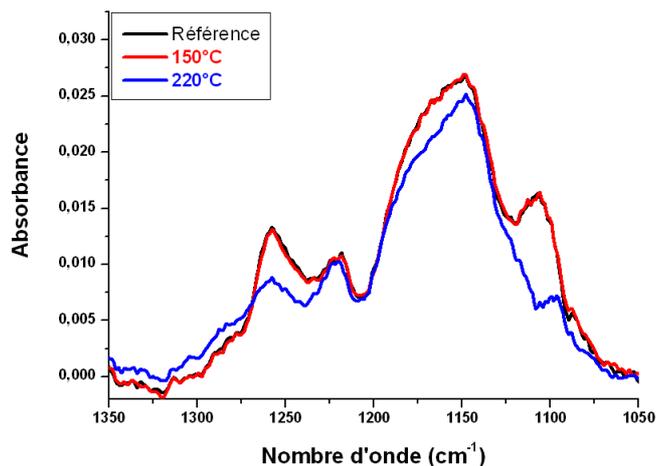


Figure III.22 : Evolution du spectre infrarouge dans la gamme 1350-1050 cm^{-1}

On peut ainsi observer une brusque chute du pic situé à 1106 cm^{-1} , ainsi que du pic à 1258 cm^{-1} . Cela nous permet d'identifier la contribution du groupement protecteur des résines 193 nm sur le spectre infrarouge. Néanmoins la diminution du pic à 1258 cm^{-1} est moins intense, ce qui peut s'expliquer par le fait que les trois groupements présentent un pic d'absorbance pour cette longueur d'onde. Le suivi du pic à 1106 cm^{-1} apparaît donc comme le meilleur moyen de suivre l'évolution du groupement protecteur.

Enfin pour confirmer les différentes identifications des pics, on superpose les spectres FTIR des deux polymères. Le second polymère, le polymère B, ne diffère du premier que par un groupement méthyle supplémentaire au niveau du groupement protecteur. Sur le spectre infrarouge correspondant (Figure III.23) on peut donc s'attendre à observer une différence de signal au niveau du pic identifié comme étant le groupement méthyle du MAMA, vers 2988 cm^{-1} , ce qui confirmerait l'identification effectuée précédemment.

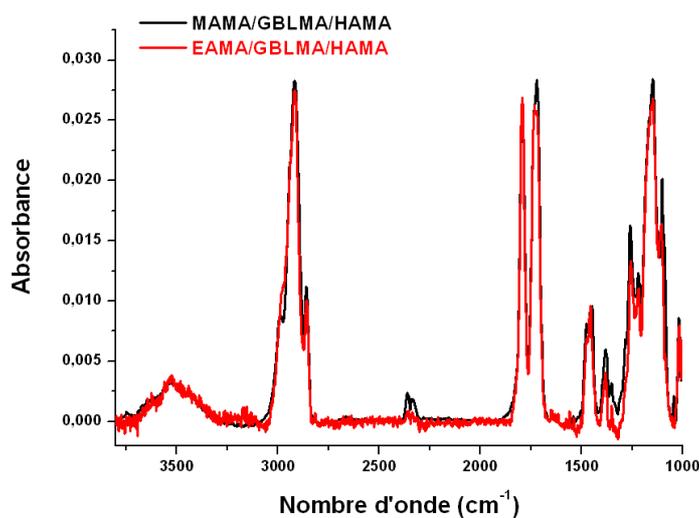


Figure III.23 : Superposition des spectres infrarouges des polymères 193 nm

Un agrandissement de la zone d'absorbance correspondant aux groupements -CH (Figure III.24) permet de mettre en évidence la différence entre les deux spectres et donc de bien confirmer l'identification proposée précédemment.

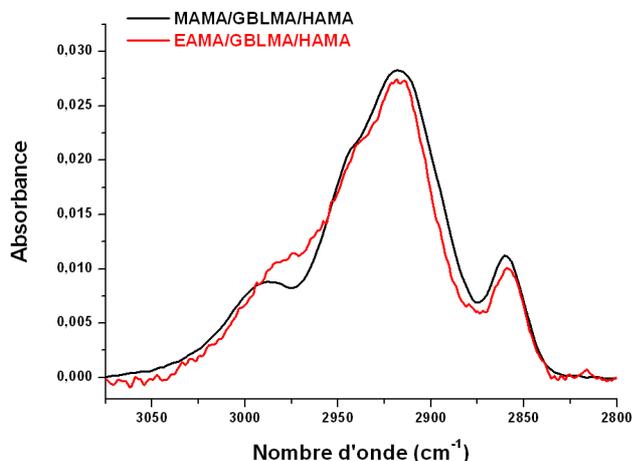


Figure III.24 : Superposition des spectres infrarouges des deux polymères 193 nm (agrandissement de la zone correspondant aux liaisons -CH)

Le reste du spectre infrarouge ne présente aucune autre différence significative entre les deux polymères étudiés. Ainsi les différents pics caractéristiques présents sur ces spectres sont maintenant clairement identifiés et sont regroupés dans le tableau III.4.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Liaison
3520	-OH (groupe polaire HAMA)
2988	-CH (groupe méthyle du MAMA)
2976	-CH (groupe éthyle du EAMA)
2943/2916/2859	-CH (MAMA/HAMA)
1794	-C=O (cycle lactone)
1734/1722	-C=O esters (des trois monomères)
1258	-C-O-C (tous les esters + cycle lactone)
1148	-C-O-C (tous les esters)
1100	-C-O-C groupe protecteur
1090	-C-O-C (tous les esters)

Tableau III.4 : Identification des pics d'absorbance en infrarouge pour les résines 193 nm

III.2.3 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

L'analyse XPS permet de connaître la chimie de surface d'un matériau. Afin d'évaluer les modifications de la surface des résines exposées à un plasma, la résine 193 nm (polymère B) a été analysée par XPS avant gravure. La figure IV.25 présente les spectres XPS du polymère B pour les pics de carbone (C_{1s}) et d'oxygène (O_{1s}). Les spectres sont présentés après déconvolution afin

d'identifier les différentes contributions dues aux liaisons chimiques présentes au sein du matériau, identifiée grâce à leur énergie de liaisons répertoriées dans la littérature^{4,5}.

De plus, il faut noter que dans le cas de l'analyse matériaux isolants comme c'est le cas ici, il se crée un effet de charge à la surface du matériau. Les charges positives qui se créent à la surface du matériau pendant le processus de photoémission ne peuvent pas être évacuées par un matériau isolant. Ainsi le potentiel qui en résulte en surface va diminuer l'énergie des photoélectrons par l'intermédiaire d'un champ électrique. La conséquence sur les spectres XPS est une augmentation des énergies de liaison. Afin de compenser cet effet, les spectres sont recalés par rapport à une valeur de référence. Dans notre cas tous les spectres seront recalés de telle sorte que le pic de carbone de plus faible énergie soit à la valeur indiquée dans les tables, c'est-à-dire 285 eV.

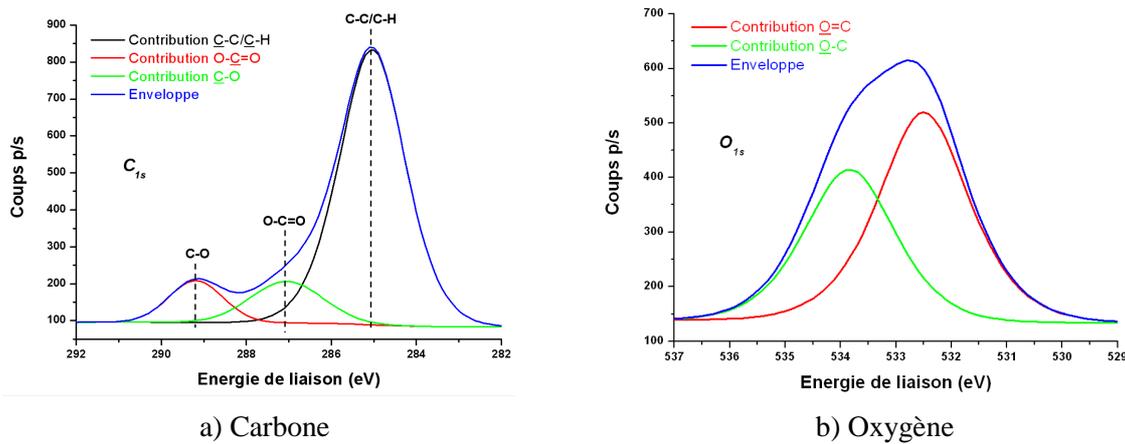


Figure III.25 : Spectres XPS du carbone (a) et de l'oxygène (b) après déconvolution pour le polymère B

L'analyse XPS de l'autre polymère 193 nm (polymère A) étant strictement identique elle ne sera pas présentée ici.

Le tableau suivant présente les quantifications des différentes liaisons chimiques pour les deux polymères 193 nm :

	C _{1s}			O _{1s}	
	C-C/C-H	C-O	O-C=O	O=C	O-C
Energie de liaison (eV)	285	287	289.2	532.4	533.6
Pourcentage (%)	65	10	8	11	6

Tableau III. 5 : Composition de la surface de la résine 193 nm modèle

L'analyse XPS donne des proportions en atomes de carbone et d'oxygène de 83% et 17% respectivement. D'après la formule du polymère, les proportions théoriques basées sur la répartition statistique de chaque monomère sont de 81 % pour le carbone et 19 % pour l'oxygène. Les résultats obtenus par XPS sont donc réalistes et en bon accord avec les données théoriques.

III.2.4 Ellipsométrie spectroscopique

Dans le cas des résines 193 nm, le modèle appelé "Double new amorphous" s'est révélé le plus juste pour modéliser le matériau.

Ce modèle est décrit par les équations suivantes :

$$n(\omega) = n_{\infty} + \sum_{j=1}^2 \frac{B_j(\omega - \omega_j) + C_j}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2} \quad \text{Equation III.3}$$

$$k(\omega) = \sum_{j=1}^2 \frac{f_j(\omega - \omega_g)^2}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2} \quad \text{si } \omega > \omega_g \quad \text{Equation III.4}$$

$$k(\omega) = 0 \quad \text{si } \omega \leq \omega_g \quad \text{Equation III.5}$$

Avec $B_j = \frac{f_j}{\Gamma_j}(\Gamma_j^2 - (\omega_j - \omega_g)^2)$ et $C_j = 2f_j\Gamma_j(\omega_j - \omega_g)$

Les courbes de dispersion obtenues pour le polymère A sont présentées sur la figure III.26. Les courbes obtenues avec le polymère B sont identiques.

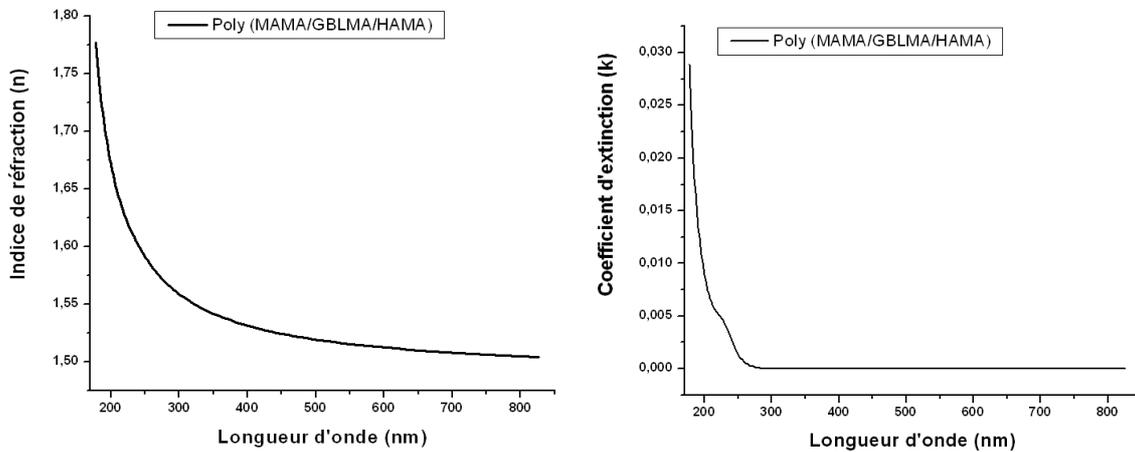


Figure III.26 : Courbes de dispersion du polymère A

Le modèle de dispersion nous donne un indice de réfraction $n = 1.51$ ($\lambda = 630$ nm), ce qui est une valeur proche de celle observée pour un polyacrylate simple comme le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) dont l'indice de réfraction à 630 nm est de 1.49⁵.

Le coefficient d'extinction k , qui traduit l'absorbance d'un matériau vis-à-vis d'un rayonnement électromagnétique, diminue rapidement pour tendre vers 0 au-delà de $\lambda = 300$ nm, ce qui est cohérent avec les excellentes propriétés de transparence dans le visible des polyacrylates.

III.3 Conclusions du chapitre III

Ce chapitre a permis de détailler les différentes caractéristiques des résines à amplification chimique utilisées au cours de cette thèse.

Les techniques de caractérisation chimiques mises en œuvre (XPS, FTIR) permettent d'acquérir une bonne connaissance de la chimie de ces matériaux. L'identification en FTIR d'un maximum des différents pics d'absorbance est une étape importante dans le suivi des modifications chimiques engendrées par le plasma.

Grâce à l'association de ces techniques et des outils d'analyse thermique des polymères (DSC, TGA et DMA) nous avons pu mettre en évidence la possibilité de suivre l'évolution des différents groupements des résines et notamment le groupement protecteur qui est un groupe réactif lors de l'étape lithographique et donc qui peut être potentiellement plus sensible au plasma comme nous le vérifierons par la suite.

Ces connaissances acquises sur ces matériaux vont maintenant être très utiles lors de l'analyse de leur comportement lorsqu'ils sont soumis à un procédé de gravure plasma.

L'objectif du chapitre suivant est donc de mettre en évidence les modifications entraînées au sein des résines pendant une étape de gravure, grâce aux différentes méthodes de caractérisations citées.

Bibliographie du chapitre III

1 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

2 M. May,

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

Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg I (2008)

3 H. F. Shurvell,

"Spectra-Structure Correlations in the Mid- and Far-Infrared"

Handbook of Vibrational Spectroscopy, Ed. John Wiley & sons (2002)

4 J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol et K. Bomben,

"Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy"

Ed. Perkin-Elmer Corp. (1992)

5 G. Beamson et D. Briggs,

"High Resolution XPS of organic polymers"

Ed. John Wiley & sons (1992)

6 S. N. Kasarova, N. G. Sultanova, C. D. Ivanov et I. D. Nikolov,

"Analysis of the dispersion of optical plastic materials"

Optical Material, 29, 1481 (2007)

Chapitre IV :

Résistance à la gravure des
résines photosensibles

Chapitre IV : Résistance à la gravure des résines photosensibles

Ce chapitre est destiné à l'étude du comportement à la gravure des résines à amplification chimique.

Dans un premier temps, nous présenterons la problématique de la résistance à la gravure des résines, afin d'illustrer l'effet de cette étape sur ces matériaux. Nous présenterons ensuite les critères établis pour évaluer la résistance à la gravure d'une résine ainsi que les différentes évolutions en termes de matériaux pour répondre à la problématique.

Dans un deuxième temps nous aborderons l'étude du comportement à la gravure de deux types de résines photosensibles (248 nm et 193 nm) afin de mettre en évidence les modifications engendrées dans ces matériaux par les plasmas. La résine 248 nm dont la bonne résistance à la gravure est reconnue, sera utilisée comme référence dans cette étude. Les comportements des deux polymères 193 nm seront étudiés afin d'observer des éventuelles différences en fonction de la structure du polymère.

IV.1 Contexte général

La résistance à la gravure d'une résine photosensible se mesure en premier lieu par sa vitesse de gravure. En effet, afin de remplir correctement son rôle de masque à la gravure, la vitesse d'érosion de la couche de résine doit être la plus faible possible par rapport à la vitesse de la couche gravée (sélectivité $\gg 1$). Ce paramètre est particulièrement important avec la diminution des épaisseurs de résine mises en jeu. En effet, les épaisseurs de résines doivent continuellement diminuer pour deux raisons principales :

- une épaisseur trop importante entraînerait des facteurs de forme trop grands et donc un risque d'effondrement des motifs pendant le développement

- augmenter l'épaisseur de résine aurait pour conséquence la dégradation de l'image obtenue en photolithographie (diminution de la profondeur de champ)

Cette diminution d'épaisseur combinée à la plus faible résistance à la gravure des matériaux utilisés explique donc les difficultés rencontrées pendant la gravure pour les technologies les plus avancées.

Outre la notion de vitesse de gravure, la résistance à la gravure d'une résine peut également être caractérisée par la déformation des motifs de résine. Ces déformations risquent d'être transférées dans les couches actives et ainsi dégrader les performances du dispositif final. On peut citer notamment les phénomènes de "wiggling" (Figure IV.1) qui entraîne une déformation des lignes de résines^{1,2}, ou encore le phénomène de striation (Figure IV.2) qui entraîne une rugosité verticale des motifs de résine².

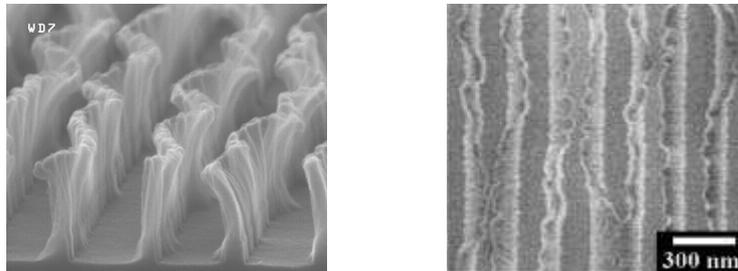


Figure IV.1 : Illustration du phénomène de wiggling¹

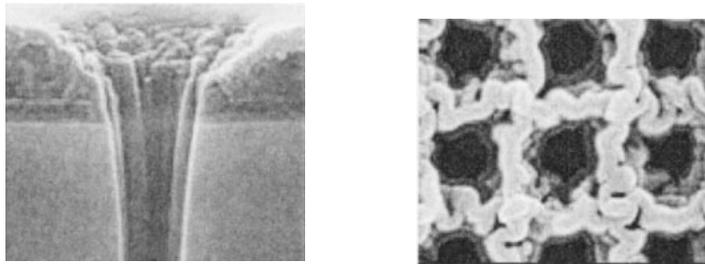


Figure IV.2 : Illustration du phénomène de striation²

Comme évoqué précédemment, les résines 193 nm présentent une résistance à la gravure nettement plus faible que les résines 248 nm. Cette différence de comportement peut s'expliquer par la différence entre les chimies de ces deux générations de résine. Une approche développée pour estimer la résistance à la gravure d'une résine a été d'utiliser des paramètres structuraux prenant en compte la composition et l'architecture des polymères utilisés dans les résines.

Le premier paramètre ainsi introduit, également le plus connu, est le paramètre d'Ohnishi³. Il relie la résistance à la gravure d'un polymère à son taux de carbone et d'oxygène. C'est un paramètre simple qui ne prend pas en compte la structure du polymère et permet de rapidement évaluer la résistance à la gravure d'un polymère. Il est principalement adapté aux procédés plasma à fort bombardement ionique.

$$\text{Vitesse de gravure} \propto \frac{N_T}{N_C - N_O} \quad \text{Equation IV.1}$$

Avec N_T : nombre d'atomes total, N_C : nombre d'atomes de carbone et N_O : nombre d'atomes d'oxygène.

D'autres paramètres ont ensuite été proposés, certains prenant notamment en compte la structure du polymère considéré afin de prédire avec une plus grande précision sa résistance à la gravure⁴.

On peut ainsi citer le paramètre de cycle⁵, qui implique la contribution importante des atomes de carbone se trouvant dans des cycles dans la résistance à la gravure :

$$\text{Vitesse de gravure} \propto \frac{M_{CR}}{M_T} \quad \text{Equation IV.2}$$

Avec M_{CR} la masse d'atomes de carbone dans des cycles et M_T la masse totale

Afin de s'adapter aux nouvelles chimies de résines, d'autres paramètres plus complexes ont été développés. On peut notamment citer dans le cas du développement des résines 157 nm aujourd'hui abandonné le paramètre IERF^{6,7} (Index for Etch Resistance of Fluoropolymers), qui est une adaptation du paramètre d'Ohnishi pour tenir compte de la présence de fluor dans le polymère :

$$\text{Vitesse de gravure} \propto \frac{N_T}{N_C - N_O - N_F} \quad \text{Equation IV.3}$$

Avec N_F le nombre d'atomes de fluor

Enfin on citera l'ISP⁸ (Incremental Structural Parameter) dont la particularité est de prendre en compte la nature des liaisons chimiques présentes dans le polymère.

$$\text{Vitesse de gravure} \propto N_{X-H} Q_1 + \frac{(N_{C-C})^2}{N_C} Q_2 + N_{C-O} Q_3 + N_{C-N} Q_4 \quad \text{Equation IV.4}$$

Avec N_{X-H} le nombre de liaison 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. Q_1 , Q_2 , Q_3 et Q_4 sont des facteurs de pondération.

Ces différents paramètres restent limités dans leur utilisation, et ne permettent généralement pas de prévoir avec une bonne précision la résistance à la gravure des matériaux, notamment lorsqu'il s'agit de comparer différentes structures chimiques entre elles.

Néanmoins, le critère d'Ohnishi qui relie la résistance à la gravure à la quantité de carbone dans le polymère a permis de donner une ligne directrice pour le développement de nouveaux monomères plus résistants à la gravure.

IV.1 Evolution des résines 193 nm

IV.1.1 Plateforme méthacrylique

Comme présenté dans le chapitre I de ce manuscrit, les premières résines 193 nm développées étaient basées sur des chimies de type méthacryliques. La résine d'IBM Version 1, suivie de

l'incorporation d'un groupement alicyclique par Fujitsu a posé les bases du développement de ces matériaux dont les structures sont rappelées sur la figure IV.3.

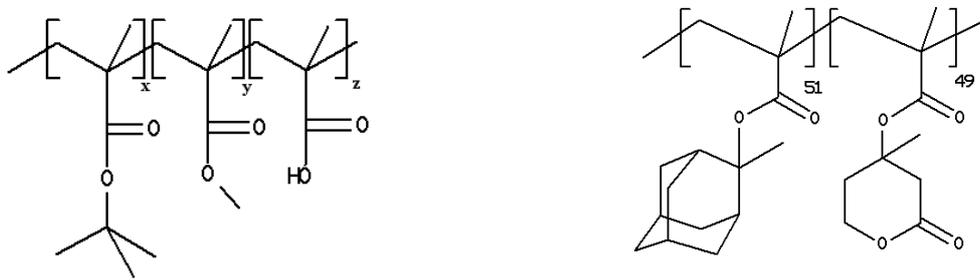


Figure IV.3 : Résine IBM version 1 (gauche) et Résine Fujitsu (droite)⁹

IBM a ensuite adopté l'intégration d'unités alicycliques dans ses résines en proposant une version 2 de sa résine, présentant une résistance à la gravure améliorée (Figure IV.4).

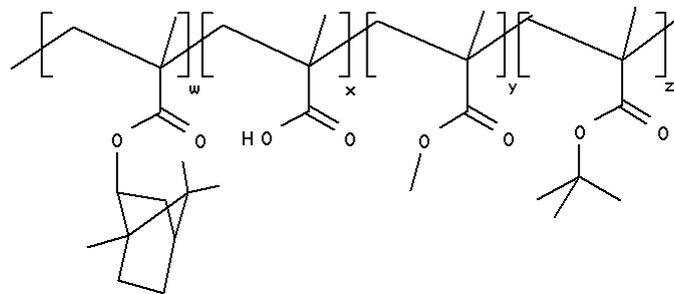


Figure IV.4 : Résine IBM version 2¹⁰

De nombreux travaux ont ensuite proposé des structures permettant d'améliorer la résistance à la gravure des résines 193 nm^{11,12}. Quelques exemples de monomères méthacryliques sont présentés sur la Figure IV.5.

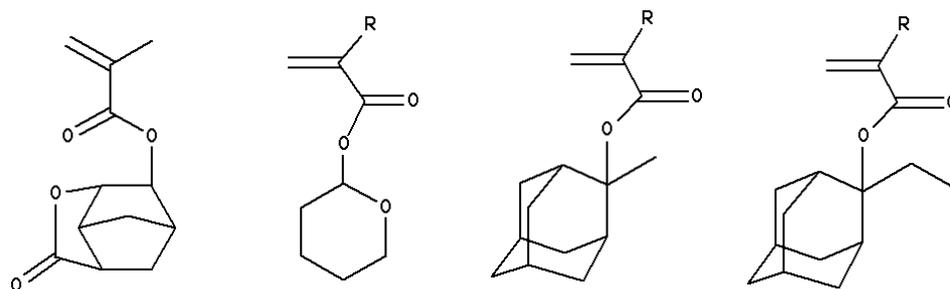


Figure IV.5 : Exemple de monomères développés pour les groupements protecteurs des résines 193 nm⁸

IV.1.2 Plate-forme alicyclique

Devant les performances en gravure obtenues avec l'utilisation de groupements alicycliques greffés à la chaîne polymère, une autre approche intégrant directement de tels groupements dans la chaîne principale a été envisagée.

Ainsi on peut citer les chimies suivantes :

- Les polymères de type cyclo-oléfines (Figure IV.6), développés conjointement par IBM et BF Goodrich. L'avantage de ce type de structure est de présenter une bonne résistance à la gravure (densité en carbone importante). Néanmoins la température de transition vitreuse d'une telle résine est très élevée, ce qui nécessite l'ajout d'agents plastifiants dans sa formulation.

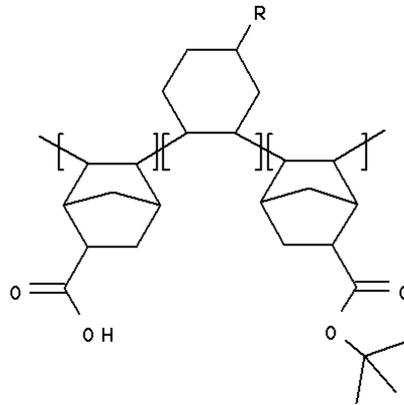


Figure IV.6 : Résine 193 nm de type cyclo-oléfine

- les copolymères alternés cyclo-oléfines/anhydride maléique (COMA)

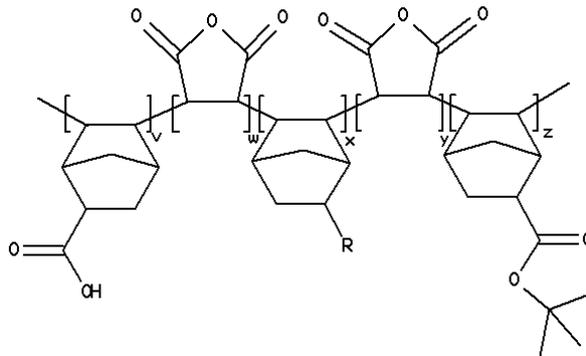


Figure IV.7 : Copolymère cyclo-oléfine/anhydride maléique

La quantité d'oxygène dans ce type de résine (COMA) reste élevée, ce qui entraîne une résistance à la gravure insuffisante de ces résines.

- les polymères hybrides COMA et acryliques.

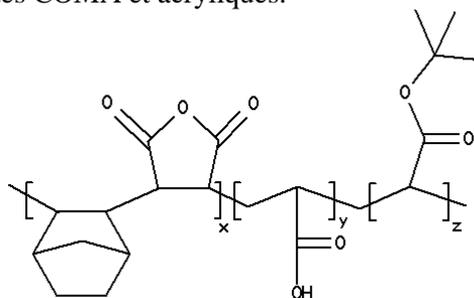


Figure IV.8 : Résine hybride COMA/acrylique

Ce type de résine combine le mécanisme de déprotection chimique et l'incorporation d'agents inhibiteurs de dissolution. Si ces derniers permettent d'augmenter sensiblement la résistance la gravure, elle reste encore insuffisante.

Ainsi si ces différentes chimies de résines ont pu améliorer la résistance à la gravure par rapport à la première résine 193 nm, les performances de ces matériaux reste inférieures à celles des résines utilisées pour les technologies précédentes comme la photolithographie 248 nm. Les résines 248 nm ont l'avantage de comporter des cycles benzéniques très résistants à la gravure directement intégrés dans la chaîne polymère, avant sa fonctionnalisation, ce qui n'est pas le cas des résines de type acrylate.

Les vitesses de gravure des principales plates-formes normalisées par rapport à la résine Novolac sont résumées sur la figure IV.9.

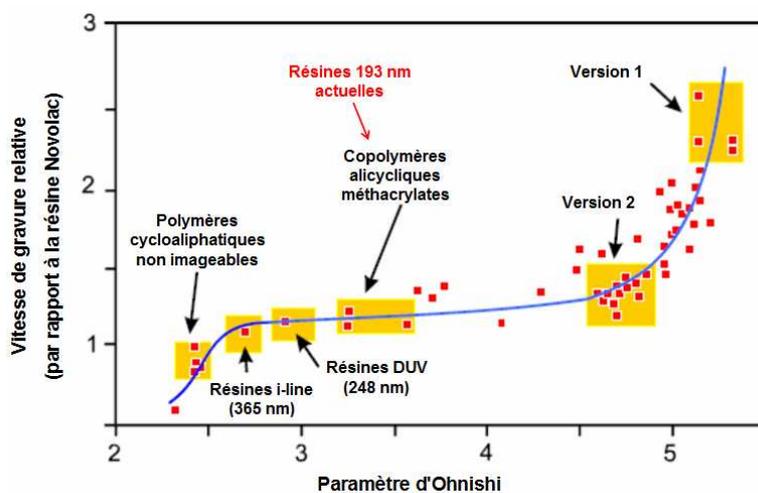


Figure IV.9 : Vitesses de gravure de différentes générations de résines en fonction du paramètre d'Ohnishi⁵

L'incorporation dans les résines 193 nm de nouveaux groupements riches en carbone a ainsi permis d'améliorer sensiblement la résistance à la gravure de ces matériaux par rapport aux premières résines développées. Néanmoins, les performances de ces résines restent plus faibles que les résines 248 nm. De plus, les interactions entre les plasmas et les résines pendant la gravure restent mal connues. Il est donc nécessaire de pouvoir mettre en évidence les modifications engendrées dans les résines photosensibles pendant une étape de gravure, ce qui est l'objectif de la suite de chapitre.

IV.2 Comportement à la gravure des résines à amplification chimique

Cette partie est destinée à l'étude du comportement des résines à amplification chimique pendant une étape de gravure.

IV.2.1 Choix des matériaux et des conditions de procédé

Le but de cette étude est d'évaluer la résistance à la gravure des résines 193 nm et de mettre en évidence les interactions entre ces matériaux et les plasmas de gravure.

Afin d'avoir comme point de référence un matériau dont la bonne résistance à la gravure est établie, une résine commerciale pour la photolithographie 248 nm (résine positive) a été sélectionnée. Ce type de matériau est connu pour son excellente tenue à la gravure, apportée notamment par la présence de cycles benzéniques dans la structure. La résine de référence étudiée au chapitre III est rappelée sur la figure IV.10.

On note que cette résine étant une résine commerciale, les proportions de chaque monomère (x, y et z) ne sont pas connues.

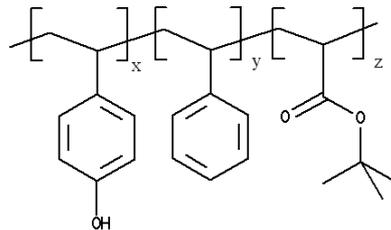


Figure IV.10 : Résine 248 nm positive de référence (R_{ref})

Afin de pouvoir étudier au mieux le comportement des résines 193 nm pendant la gravure, il est important de connaître leur composition afin de faciliter l'interprétation des résultats obtenus. Ainsi deux résines 193 nm ont été testées dans le cadre de cette thèse : ce sont des polymères modèles dont la chimie est représentative des résines 193 nm. Ces matériaux ont été fournis par Rhom & Haas Electronic Materials (RHEM).

Les structures des deux polymères utilisés, des terpolymères de type méthacrylate introduits au chapitre III, sont rappelés sur la figure IV.11.

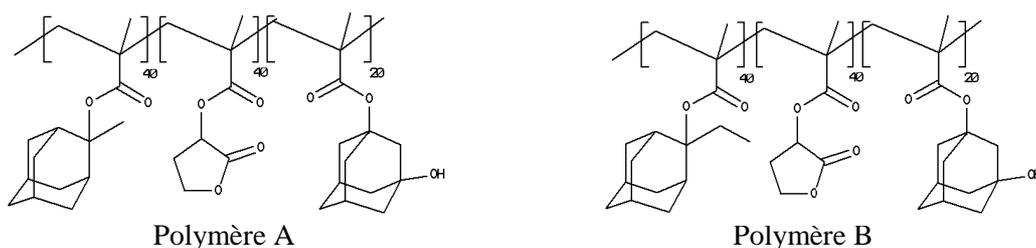


Figure IV.11 : Polymères modèles 193 nm

Ces deux polymères sont basés sur le schéma classique de construction des résines 193 nm évoqué dans le chapitre I avec trois monomères :

- le méthacrylate de 2-méthyl-2-adamantyle (MAMA) pour le polymère A et le méthacrylate de 2-éthyl-2-adamantyle (EAMA) pour le polymère B qui sont les groupements protecteurs et qui apportent de la résistance à la gravure

- le méthacrylate de γ -butyrolactone (GBLMA) qui permet de contrôler la solubilité de la résine dans le développeur aqueux basique

- le méthacrylate de 2-hydroxy-2-adamantyle (HAMA) qui permet de contrôler la Tg de la résine et d'améliorer son adhésion sur le substrat.

Afin d'évaluer la résistance à la gravure de ces résines, différentes chimies de plasma ont été utilisées. Les gaz de gravure utilisés sont les suivants : O₂, Cl₂, CF₄, HBr, Ar. Ce panel de gaz permet de soumettre les résines à des actions très chimiques (O₂), à la fois chimiques et physiques (Cl₂, CF₄, HBr) et purement physique (Ar).

Les conditions de plasma utilisées sont les suivantes :

- Puissance source : 300 W
- Puissance bias : 50 W
- Pression : 4 mT
- Débit de gaz : 100 sccm

IV.2.2 Vitesses de gravure

Les vitesses de gravure des résines étudiées ont été comparées. Les mesures réalisées ici sont des vitesses de gravure moyenne, obtenues en divisant la perte d'épaisseur de résine par le temps de gravure. Le temps de gravure est fixé à 30 secondes, ce qui est caractéristique des temps de gravure pouvant être utilisés en production.

Le tableau suivant regroupe les différentes vitesses de gravure mesurées :

Chimie de gravure	Vitesse de gravure (nm/min)		
	R _{ref}	Polymère A	Polymère B
O ₂	390	419	414
CF ₄	66	122	121
Cl ₂	108	140	125
HBr	36	68	64
Ar	24	65	68

Tableau IV.1 : Vitesses de gravure des résines en fonction de la chimie de plasma

On constate comme attendu que les vitesses de gravure sont nettement plus élevées pour les deux résines 193 nm que pour la résine 248 nm de référence, et ce quelle que soit la chimie de gravure considérée. Les résines 193 nm semblent particulièrement sensibles aux plasmas de nature chimique. Enfin les deux polymères A et B présentent des vitesses de gravure très similaires, malgré la différence d'énergie d'activation entre les deux groupements protecteurs observée au chapitre III. Ce paramètre ne semble donc pas avoir d'influence significative sur la résistance à la gravure d'une résine.

Si on compare les paramètres d'Ohnishi (O.N) des différents monomères des résines testées on obtient les valeurs suivantes :

Résine	Paramètre d'Ohnishi	
R_{ref}	PS	2
	PHS	2.4
	TBuA	4.2
Polymère A/B	MAMA	3.1
	EAMA	3.1
	GBLMA	6.3
	HAMA	3.6

Tableau IV.2 : Paramètres d'Ohnishi des différents monomères des résines étudiées

Ainsi, de par leur composition riche en atomes de carbone, les monomères de la résine de référence 248 nm présentent des faibles paramètres d'Ohnishi. Seul le monomère porteur du groupement protecteur de la résine présente un paramètre d'Ohnishi important. A l'inverse, les monomères des résines 193 nm étudiées présentent des paramètres d'Ohnishi supérieurs, ce qui est en bon accord avec les vitesses de gravure mesurées qui sont plus importantes que pour la résine de référence. La fraction de chaque monomère étant inconnue, il est impossible de calculer la valeur exacte du paramètre d'Ohnishi pour le polymère de la résine 248 nm. Concernant les polymères A et B, le paramètre d'Ohnishi global est de 4.5.

Afin d'expliquer la différence de vitesses de gravure entre la résine 248 nm et les résines 193 nm, nous avons cherché à mettre en évidence les éventuelles modifications engendrées par les plasmas au sein des résines pendant la gravure. On cherchera notamment à mettre en évidence des modifications plus importantes des résines 193 nm pendant la gravure. De plus on pourra également vérifier si certaines chimies de plasma sont plus agressives vis-à-vis de ces matériaux.

IV.2.3 Comportement de la résine 248 nm de référence

Afin de mettre en évidence les interactions entre les plasmas et la résine 248 nm pendant la gravure, nous avons réalisé les spectres FTIR des résines après gravure pour ensuite les comparer avec les spectres de référence.

IV.2.3.1 Spectroscopie infrarouge (FTIR)

La figure IV.12 présente la superposition des spectres infrarouges de la résine 248 nm avant et après gravure pour toutes les chimies testées. Les spectres après gravure ont été normalisés en épaisseur afin de tenir compte de la perte de matériau due au plasma.

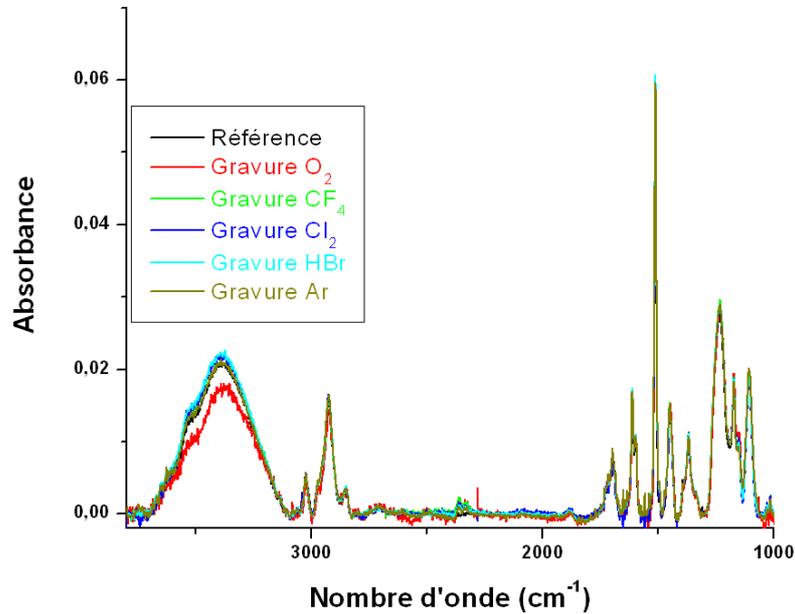


Figure IV.12 : Spectres FTIR de la résine 248 nm avant et après gravure

Le spectre global montre une très bonne stabilité chimique de la résine de référence vis-à-vis du plasma. La seule modification que l'on peut observer est une légère diminution du pic des liaisons O-H après un plasma d'O₂, qui est le procédé le plus agressif pour ce type de matériau organique.

Un agrandissement de la zone 1800-1000 cm⁻¹ est réalisé (Figure IV.13) afin de suivre l'évolution du pic correspondant au groupement protecteur de la résine, identifié dans le chapitre III.

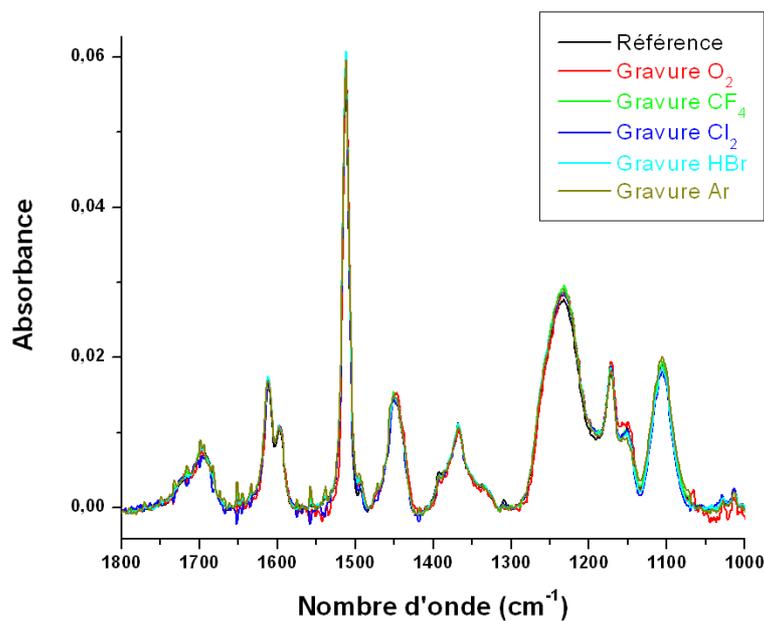


Figure IV.13 : Spectres FTIR de la résine 248 nm avant et après gravure pour la zone 1800-1000 cm⁻¹

Cet agrandissement suggère que le groupement protecteur de la résine n'est affecté par aucune des chimies de plasma utilisées. Ce groupement est pourtant le point faible de la résine en termes de résistance à la gravure du fait de la présence d'oxygène. Pourtant tous les spectres FTIR semblent indiquer que le groupement protecteur de la résine n'est pas impacté par la gravure plasma, ou en tout cas pas dans une proportion suffisante pour être visible par cette technique. Ce groupement étant le point faible de la résine étant donné son paramètre d'Ohnishi élevé, nous avons cherché à confirmer cette observation. Nous avons donc procédé à des analyses DSC et TGA de la résine après gravure pour certaines des chimies de plasma utilisées.

IV.2.3.2 Analyse thermique (DSC/TGA)

Afin de compléter les observations effectuées par FTIR, les analyses DSC et TGA de la résine 248 nm après certaines chimies de gravure ont été réalisées. La figure IV.14 présente la superposition des thermogrammes DSC de la résine de référence et de la résine après gravure, ici dans le cas d'une gravure HBr.

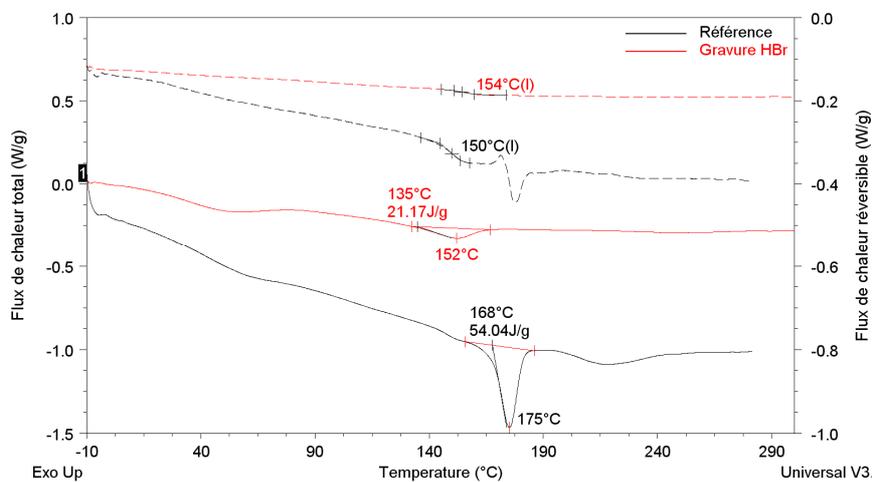


Figure IV.14 : Thermogrammes DSC de la résine R_{ref} avant et après une gravure HBr

Ainsi contrairement aux premières observations faites par FTIR, on peut voir que la résine 248 nm est tout de même modifiée pendant une étape de gravure plasma. On observe en effet une variation de la température de déprotection de la résine sur le flux de chaleur total (en trait plein). La température de début de déprotection de la résine passe de 168°C pour la référence à 135°C pour la résine après gravure. Cela indique que la gravure plasma provoque une modification de la résine 248 nm au niveau de son groupement protecteur, ou éventuellement entraîne une activation du PAG de la résine. L'hypothèse d'une modification de la résine au niveau de son groupement protecteur est confirmée par les valeurs de l'énergie de la réaction de déprotection thermique qui diminue très fortement après plasma (de 54 J/g à 21 J/g). La température de transition vitreuse détectée sur le flux de chaleur réversible (en pointillés sur la figure) de la résine ne varie pas de manière significative (154°C après gravure). Néanmoins la mesure se faisant pour des températures semblables à la réaction irréversible (déprotection), la valeur de la T_g ne peut être confirmée. On notera que pour cette résine, les produits de déprotection (isobutène et CO_2) sont dégazés du film et ne jouent pas de rôle plastifiant. De plus, la création de fonctions acides ($-COOH$) dans la résine peut entraîner des interactions supplémentaires dans la résine (liaisons hydrogène) qui aurait tendance à provoquer une légère augmentation de la T_g , ce qui semble être le cas ici.

Cette analyse DSC a été complétée par une analyse TGA présentée sur la figure IV.15.

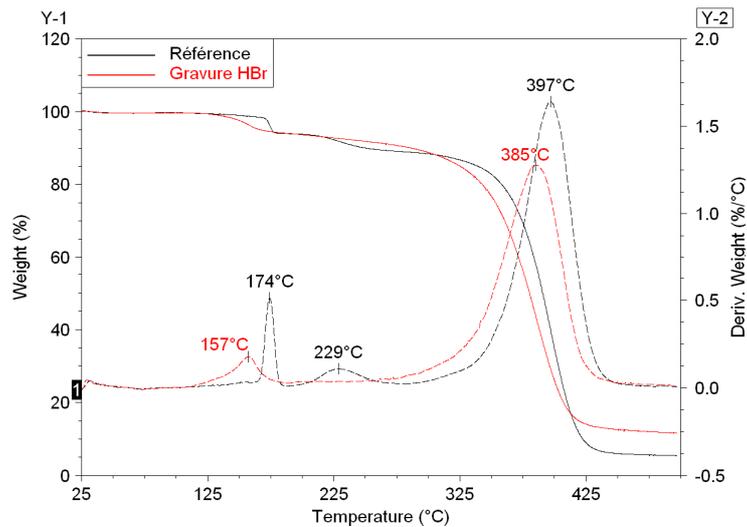


Figure IV.15 : Thermogrammes TGA de la résine R_{ref} avant et après une gravure HBr

Ainsi on observe par TGA que la première perte de masse se fait plus tôt (157°C contre 174°C) pour la résine après gravure. Le pic de dégradation correspondant à la déprotection thermique de la résine à 174°C sur la perte de masse dérivée (en pointillés) est décalé à 157°C après l'étape de gravure, ce qui est cohérent avec l'analyse DSC. Le pic qui apparaît à 229°C pour la résine avant gravure et que l'on peut attribuer au PAG n'apparaît plus pour la résine après gravure. Ceci peut indiquer une dégradation du PAG par le plasma, ce qui pourrait influencer sur le comportement des résines. De plus, on observe une différence au niveau de la perte de masse résiduelle entre les deux échantillons d'environ 5%, ce qui peut correspondre à des groupements dégradés pendant le plasma (groupement protecteur). La gravure plasma entraîne donc bien ici une dégradation de la résine 248 nm au niveau de son groupement protecteur.

Afin de confirmer cette observation, la figure IV.16 présente le thermogramme TGA de la résine après une gravure argon, chimiquement moins agressive pour la résine.

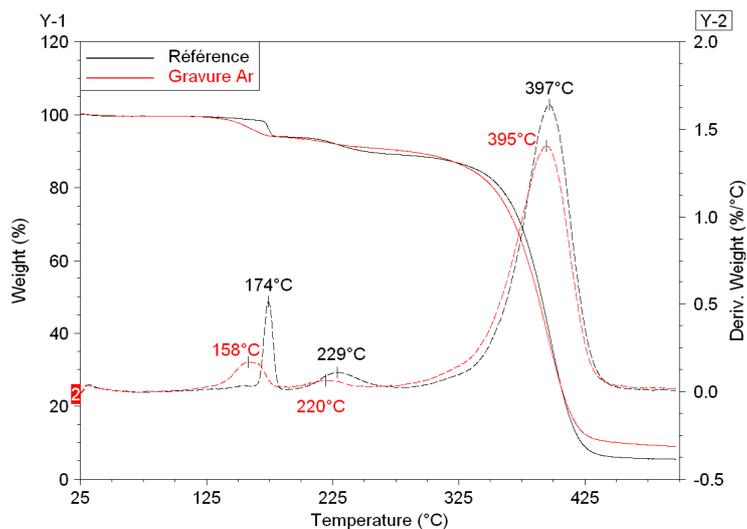


Figure IV.16 : Thermogrammes TGA de la résine R_{ref} avant et après une gravure Ar

De nouveau on observe le décalage vers les températures plus basses du pic de perte de masse correspondant à la déprotection thermique, de 174°C à 158°C. Le comportement est donc ici très similaire entre les deux plasmas. Contrairement à la gravure HBr, le second pic de perte de masse ne disparaît pas complètement après une gravure argon. On observe un pic à une température légèrement inférieure, à 220°C contre 229°C. De plus, la perte de masse associée est plus faible pour la résine après gravure comparée à la résine de référence, environ 3% contre 4.9% pour la résine de référence.

Ainsi bien qu'elle présente une excellente résistance à la gravure, la résine 248 nm est tout de même modifiée pendant une gravure plasma au niveau de son groupement protecteur. Enfin le PAG de la résine peut également être dégradé par le plasma. Une activation du PAG par le plasma pendant la gravure peut entraîner une modification de la résistance de la résine (perte supplémentaire de groupement protecteur de la résine). Néanmoins, la perte du groupement protecteur n'est pas préjudiciable pour la résistance à la gravure de cette résine. En effet, les monomères PHS et PS ne sont pas impactés par le plasma et ce sont eux qui apportent la résistance à la gravure de la résine.

IV.2.3.3 Rugosité de surface

Ainsi on a pu voir que les étapes de gravure plasma peuvent modifier la chimie de la résine 248 nm. Ces modifications concernent le groupement protecteur de la résine. En plus d'une modification chimique de la résine, il a été évoqué dans le chapitre I que la gravure plasma entraîne également un bombardement physique de la surface.

Les actions du plasma peuvent donc entraîner des déformations de la surface du matériau par l'action du bombardement ionique mais également par le fait de réorganisations locales au sein du polymère dues à la modification de sa structure chimique.

La modification de l'état de surface de la résine a ainsi été évaluée par la mesure de la rugosité de surface avant et après gravure par AFM. On notera que les mesures AFM sont rendues délicates après plasma du fait de l'état de surface de la résine. En effet, on retrouve généralement en surface de la résine les éléments introduits dans le plasma pendant la gravure. Ces espèces viennent facilement contaminer la pointe AFM, ce qui rend les mesures difficiles. Cela a notamment été le cas au cours des ces travaux dans le cas des chimies de gravure Cl₂, CF₄ ou encore HBr.

La figure IV.17 présente la rugosité de surface de la résine obtenue par AFM avant et après gravure, dans le cas d'un plasma Ar et d'un plasma O₂. Dans les deux cas, la surface de la résine présente une rugosité plus importante après gravure. Le plasma d'O₂ entraîne une rugosité particulièrement importante de la résine, ce qui confirme de précédentes mesures réalisées après un tel plasma sur des polymères^{13,14}.

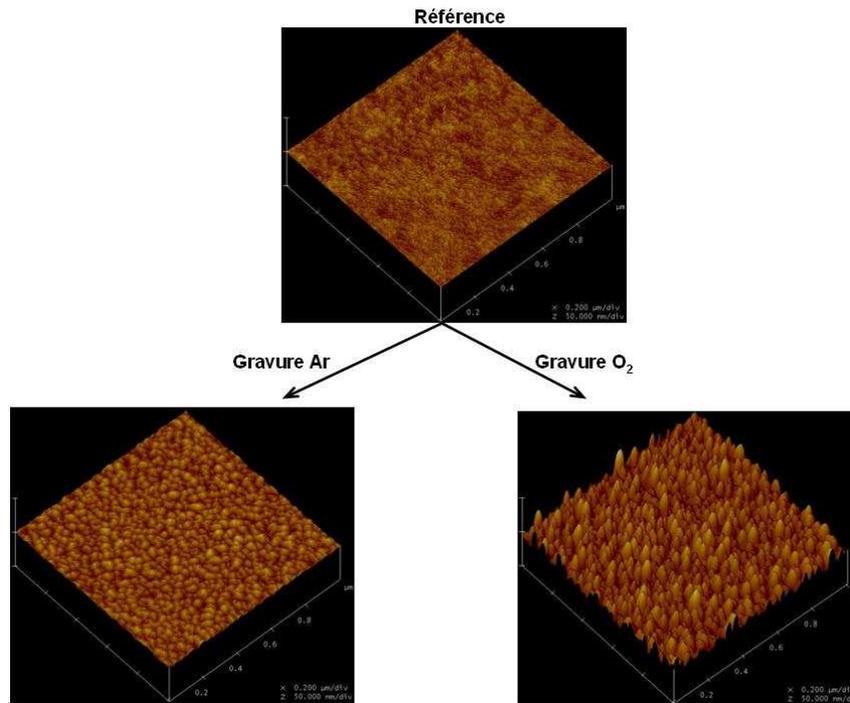


Figure IV.17 : Illustration de la rugosité de surface après gravure (résine R_{ref})
(Echelle : $x = 0.2\mu\text{m}/\text{div}$, $z = 50\text{ nm}/\text{div}$)

Le tableau suivant présente les valeurs de rugosité Rms pour la résine R_{ref} après diverses chimies de plasma.

Chimie de gravure	Rugosité Rms (nm)
O ₂	4.7
Ar	1
Cl ₂	0.3
HBr	0.4
CF ₄	0.3
Avant gravure	0.2

Tableau IV.3 : Influence de la chimie de gravure sur la rugosité de surface pour une résine 248 nm

Dans le cas d'un plasma d'argon, la seule composante de la gravure mise en jeu est la composante physique (bombardement énergétique par les ions du plasma). Néanmoins comme on a pu l'observer au paragraphe IV.2.3.2, le groupement protecteur de la résine 248 nm est dégradé par le plasma pendant la gravure. Le départ du groupe protecteur de la résine par dégazage hors du film associée au bombardement ionique important peut expliquer la rugosité observée.

IV.2.4 Performance d'une résine 193 nm (polymère A)

Afin d'étudier plus en détails les interactions des résines 193 nm avec les plasmas, les analyses XPS et FTIR ont été utilisées afin d'avoir des informations à la fois sur les modifications de la résine en surface (XPS) mais également dans son volume (FTIR).

IV.2.4.1 Modification en surface : XPS

Cette partie présente les résultats des analyses XPS pour la résine 193 nm après gravure. Les résultats seront présentés ici pour trois chimies de gravure choisies : O₂ (gravure chimique), CF₄ (gravure chimique assistée par les ions) et Ar (gravure physique). Le temps de procédé est fixé à 30s.

- **Plasma O₂**

Les spectres du carbone et de l'oxygène avant et après une gravure O₂ sont présentés sur la figure IV.18.

Le spectre du carbone montre une légère diminution de l'intensité du pic après gravure. Le pic de l'oxygène est plus intense et élargi, indiquant une incorporation d'oxygène dans la résine.

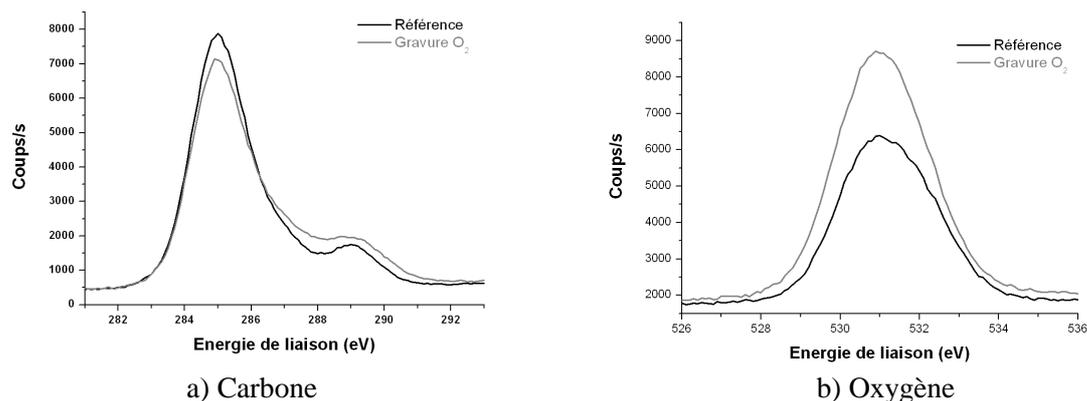


Figure IV.18 Spectres XPS du carbone (a) et de l'oxygène (b) avant et après un plasma d'O₂

Les quantifications montrent qu'après gravure, la part d'oxygène à la surface est d'environ 26%, contre 17% pour la résine avant gravure. Au contraire la fraction en carbone diminue, passant d'environ 84% pour la référence à environ 74% après exposition au plasma.

La déconvolution du pic de carbone montre l'apparition d'une nouvelle contribution après le plasma d'O₂ (tableau IV.4).

	C _{1s}			
	C-C/C-H	C-O	O-C=O	O-C=O/ O=C-OH
Energie de liaison (eV)	285	287	289.2	289.4
Avant gravure	65 %	10 %	8 %	/
Après gravure	50 %	11 %	5 %	9 %

Tableau IV.4 : Quantification des contributions du pic C1s avant et après exposition à un plasma O₂

La nouvelle contribution au pic de carbone apparaissant après exposition au plasma peut être attribuée selon les tables aux groupements O=C-OH présents dans les acides carboxyliques. Ainsi, le plasma d'oxygène entraîne en surface un clivage des groupements latéraux de la résine, ce qui explique la diminution des groupements esters O-C=O après plasma.

Malgré la perte des fonctions esters de la résine, la quantité globale d'oxygène tend à augmenter après un plasma d'O₂. Il a néanmoins également été observé dans certains cas une diminution de la quantité d'oxygène après un tel plasma dans le cas du PMMA¹⁵. Ces résultats suggèrent alors une compétition entre incorporation d'oxygène dans la résine et la décomposition des fonctions de types esters.

Cette compétition entre incorporation d'oxygène et décomposition des groupements oxygénés dépend de l'énergie des ions du plasma. Pour des ions de plus faible énergie, le phénomène prédominant est l'incorporation d'atomes d'oxygène, tandis que pour énergies plus fortes on observera plutôt la décomposition des fonctions de type esters et donc la diminution de la quantité d'oxygène à la surface de la résine.

Le plasma d'O₂ est donc très réactif vis-à-vis de la résine et modifie de façon importante la composition chimique en surface. On observe notamment une diminution des fonctions esters indiquant une perte de groupements latéraux qui sont clivés de la chaîne principale. Cela s'accompagne de l'apparition d'une nouvelle contribution au pic de carbone que l'on peut attribuer à des fonctions acides.

- **Plasma CF₄**

Les spectres du carbone et de l'oxygène avant et après un plasma CF₄ sont présentés sur la figure IV.19.

On observe une nette évolution du pic du carbone. Ainsi plusieurs nouvelles contributions sont visibles sur ce pic, indiquant une très forte réactivité du plasma CF₄ avec la résine. Enfin, l'intensité du pic d'oxygène diminue de manière importante.

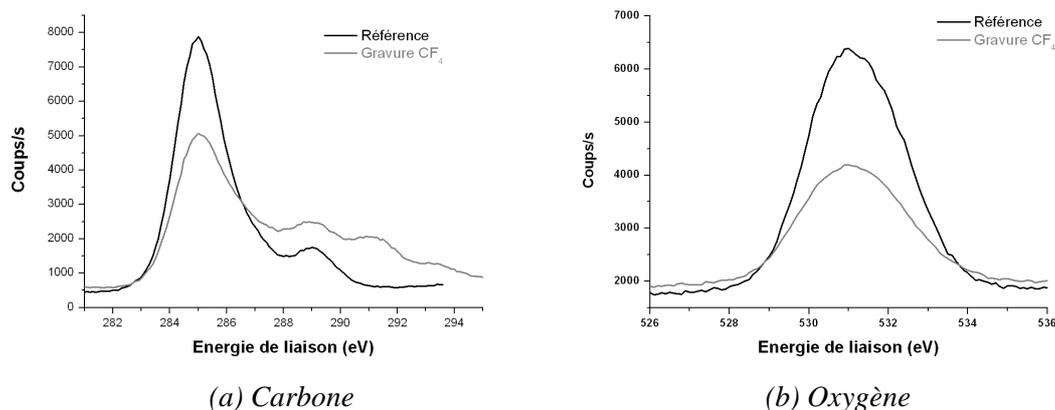


Figure IV.19 : Spectres XPS du carbone (a) et de l'oxygène (b) avant et après un plasma CF₄

L'apparition de nouvelles contributions au pic de carbone pour un polymère soumis à un plasma fluoré est un phénomène connu dans la littérature^{16,17}.

La déconvolution du pic de carbone permet d'identifier et de quantifier les nouvelles contributions observées (tableau IV.5).

	C_{1s}				
	C-C/C-H	C-O/C-CF_x	O-C=O/CF	CF₂	CF₃
Energie de liaison (eV)	285	287	289.2	291.5	293.3
Après gravure	48 %	15 %	13 %	9 %	5 %

Tableau IV.5 : Quantification des contributions du pic C_{1s} après exposition à un plasma CF_4

Ainsi ces valeurs montrent bien l'incorporation importante d'atomes de fluor au sein de la résine 193 nm. On peut noter que cette incorporation se fait principalement au détriment de l'oxygène, dont la quantité diminue de façon importante en surface après exposition au plasma. La substitution s'opère notamment au niveau des liaisons C-O et C=O. Ces résultats sont cohérents avec les résultats généralement observés avec les plasmas fluorés de types CF_4 ou SF_6 ¹⁶.

- **Plasma Argon**

Contrairement aux plasmas O_2 ou CF_4 , la gravure par plasma d'argon ne présente pas de composante chimique, l'élément argon étant inerte. La gravure est donc totalement contrôlée par le bombardement des ions du plasma. Ainsi, aux vues des résultats obtenus avec un plasma de CF_4 et étant donné qu'une forte énergie des ions favorise une déplétion en oxygène, on peut s'attendre à voir une forte diminution de la quantité d'oxygène après une gravure argon.

La figure IV.20 présente les spectres du carbone et de l'oxygène avant et après un plasma d'argon.

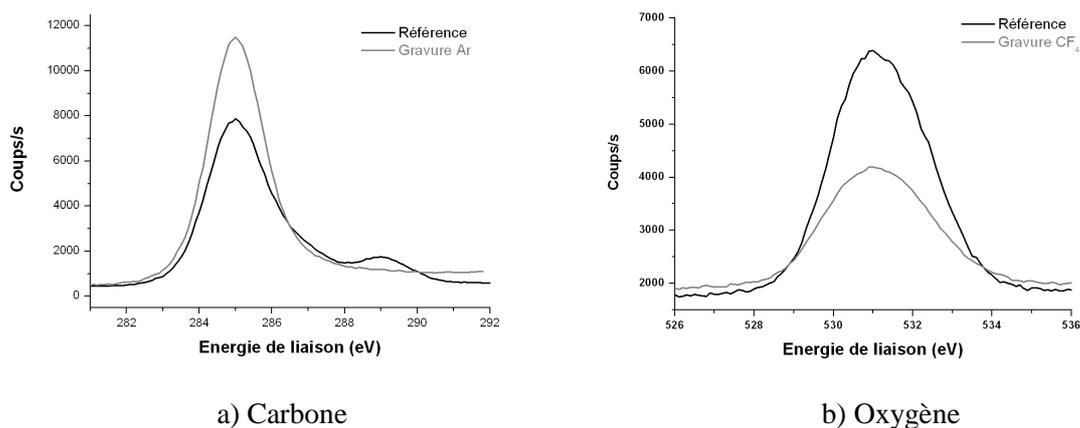


Figure IV.20 : Spectres XPS du carbone (a) et de l'oxygène (b) avant et après un plasma CF_4

L'analyse qualitative des spectres permet dans un premier temps de voir que le pic de carbone est fortement modifié. On observe en effet que le pic est plus étroit après gravure, et surtout on observe la disparition de la contribution à 289.2 eV, que l'on a attribué aux fonctions esters. Ainsi le

bombardement ionique du plasma d'argon semble dégrader en priorité les liaisons C=O de la résine. Ce résultat est cohérent avec de précédents travaux sur l'impact d'un plasma d'argon sur un polymère simple comme le PMMA^{15,17}. Dans ce cas les auteurs avancent l'hypothèse que le plasma d'argon attaque préférentiellement les liaisons les plus polaires, ce qui explique la disparition rapide des liaisons C=O. Les dégradations observées dans la résine sont uniquement dues aux ions du plasma¹⁸.

D'une manière plus générale, les polymères de type acrylates soumis un bombardement des ions du plasma subissent une perte des groupements latéraux par la dégradation des liaisons esters. Un mécanisme proposé¹⁹ pour un PMMA est présenté sur la figure IV.21.

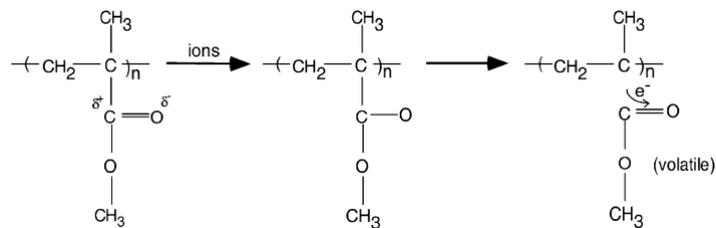


Figure IV.21 : Mécanisme de scission de chaîne du aux ions du plasma¹⁹

Ainsi on peut avancer l'hypothèse d'un mécanisme similaire dans le cas des résines 193nm. On peut en effet voir l'évolution des fonctions esters qui disparaissent complètement après un plasma argon (tableau IV.6). Dans le cas d'un PMMA, le groupement clivé de la chaîne principale est volatile. Dans le cas des résines 193 nm, certains groupements peuvent être non volatils ce qui laisse penser qu'une fois clivés de la chaîne ils peuvent rester libre dans le film de résine.

Les quantifications pour le pic de carbone de la résine avant et après un plasma d'argon sont présentées dans le tableau IV.6.

	C _{1s}		
	C-C/C-H	C-O	O-C=O
Energie de liaison (eV)	285	287	289.2
Avant gravure	65 %	10 %	8 %
Après gravure	89 %	7 %	0 %

Tableau IV.6 : Quantification des contributions du pic C_{1s} avant et après exposition à un plasma Ar

Après le plasma d'argon, la fraction d'oxygène à la surface de la résine n'est plus que de 4 %, contre 17 % pour la résine avant exposition au plasma.

On notera que dans notre cas on n'observe pas une nette formation de doubles liaisons C=C correspondant à une "graphitisation" de la surface après plasma. Cette graphitisation est pourtant couramment observée dans la littérature^{20,21}. La caractéristique de ce phénomène est la présence d'un pic de carbone vers 284.5 eV. Bien que nous ne l'observions pas ici, on remarque un décalage important du pic de carbone vers les énergies de liaisons plus basses, indiquant que le phénomène de graphitisation est peut-être présent mais pas assez prononcé pour être visible ici.

Ainsi les différents plasmas présentés ici ont des interactions différentes avec la surface de la résine selon le type de mécanisme mis en jeu (gravure chimique, chimique assistée par les ions et gravure physique). Dans tous les cas, la surface de la résine 193 nm est fortement modifiée par le plasma.

Les analyses FTIR vont alors permettre de vérifier si les modifications de la résine sont limitées à une fine couche en surface ou si le plasma peut agir sur la résine dans tout son volume.

IV.2.4.2 Modification en volume : FTIR

Le polymère A a été soumis aux mêmes procédés de gravure que la résine 248 nm de référence. La figure IV.22 présente la superposition des spectres FTIR avant et après gravure pour cette résine. De la même manière que précédemment les spectres ont été corrigés en épaisseur.

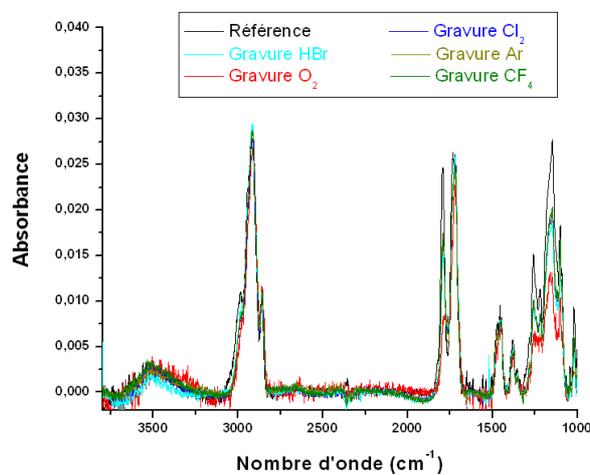


Figure IV.22 : Spectres FTIR du polymère A avant et après gravure

On peut ainsi observer que contrairement à la résine 248 nm, la chimie de la résine 193 nm est fortement modifiée par la gravure, et ce pour toutes les chimies de plasma utilisées. Afin d'identifier plus clairement les modifications de la résine, des agrandissements des différentes zones caractéristiques du spectre FTIR ont été réalisés.

La figure IV.23 présente l'agrandissement de la zone du spectre FTIR correspondant aux liaisons C-H.

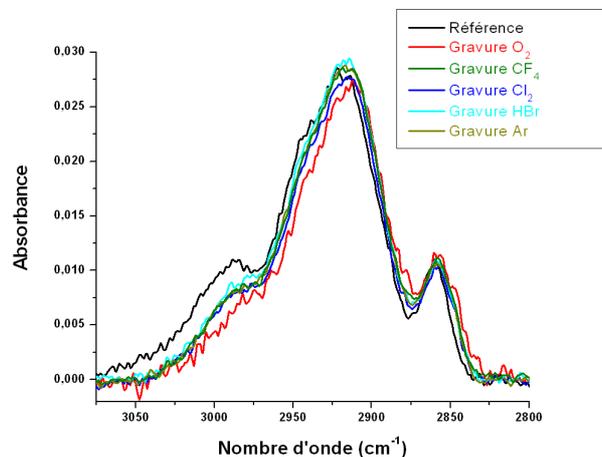


Figure IV.23 : Spectres FTIR du polymère A avant et après gravure pour la zone 3100-2800 cm^{-1}

On observe, avec toutes les chimies de gravure, la diminution de l'intensité du pic à 2988 cm^{-1} . Ce pic a été identifié dans le chapitre III comme étant caractéristique du groupement protecteur de la résine 193 nm. Ce groupement peut donc être clivé de la chaîne principale pendant la gravure, ce qui confirme certaines observations faites par XPS. Les autres pics $-\text{CH}$ restent stables, ce qui peut indiquer que les groupements séparés de la chaîne polymère restent dans le film de résine.

La figure IV.24 présente l'agrandissement de la zone du spectre FTIR correspondant aux groupements carbonyles ($\text{C}=\text{O}$).

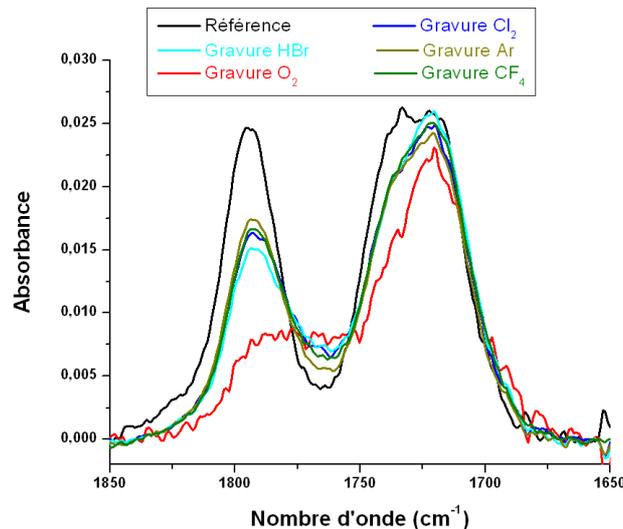


Figure IV.24 : Spectres FTIR du polymère A avant et après gravure pour la zone $1850\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$

Les groupements carbonyles sont fortement impactés par la gravure plasma. Le pic caractéristique du groupement lactone (1795 cm^{-1}) est le plus modifié après gravure, particulièrement après un plasma O_2 . La diminution de l'intensité du pic correspondant au groupement lactone est un phénomène couramment observé dans les résines 193 nm exposées à un plasma^{22,23}. Les différents auteurs avancent généralement deux explications possibles à ce phénomène :

- La perte du groupement lactone qui est clivé de la chaîne principale au niveau de la fonction ester
- L'ouverture du cycle lactone

Le pic correspondant aux fonctions esters (1725 cm^{-1}) est également touché, indiquant le clivage de groupes de la chaîne polymère pendant la gravure. Le groupement protecteur de la résine n'est donc pas le seul à être dégradé pendant la gravure.

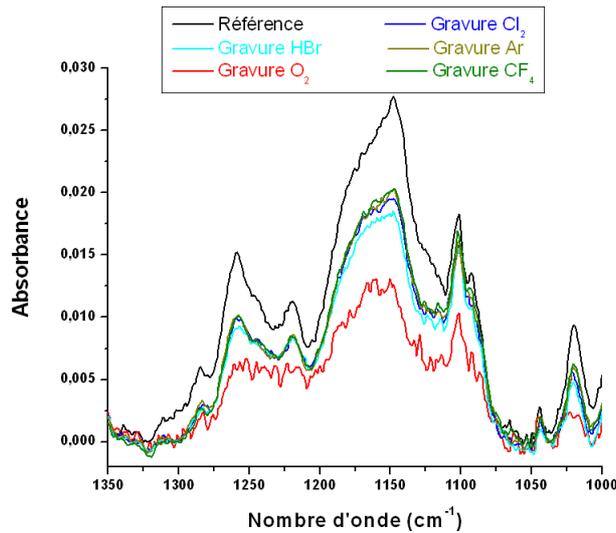


Figure IV.25 : Spectres FTIR du polymère A avant et après gravure pour la zone 1350-1000 cm^{-1}

Enfin l'agrandissement de la zone du spectre FTIR correspondant notamment aux liaisons C-O-C (figure IV.25) confirme les dégradations importantes subies par la résine au cours de la gravure.

Afin de compléter ces résultats, la résine après gravure a pu être analysée par DSC et TGA pour certaines chimies de gravure.

IV.2.4.3 Analyse thermique (DSC/TGA)

La figure IV.26 présente la superposition des thermogrammes DSC de la résine 193 nm (polymère A) avant gravure et après un plasma argon. Les autres plasmas ont rendu difficile la récupération du matériau sur la résine.

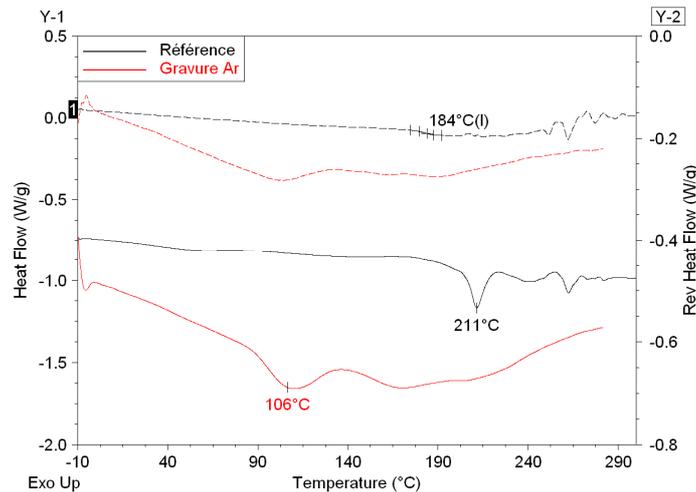


Figure IV.26 : Thermogramme DSC du polymère A avant et après gravure Ar

L'analyse DSC confirme que le polymère A est très sensible au plasma pendant la gravure. La Tg après gravure n'est pas détectable ici. Sur le flux de chaleur total, le pic de déprotection à 211°C de la référence disparaît après gravure et un nouvel événement endothermique apparaît vers 106°C. Cette observation vient donc confirmer l'observation faite par FTIR que la gravure plasma dégrade le groupement protecteur de la résine et le clive partiellement de la chaîne principale.

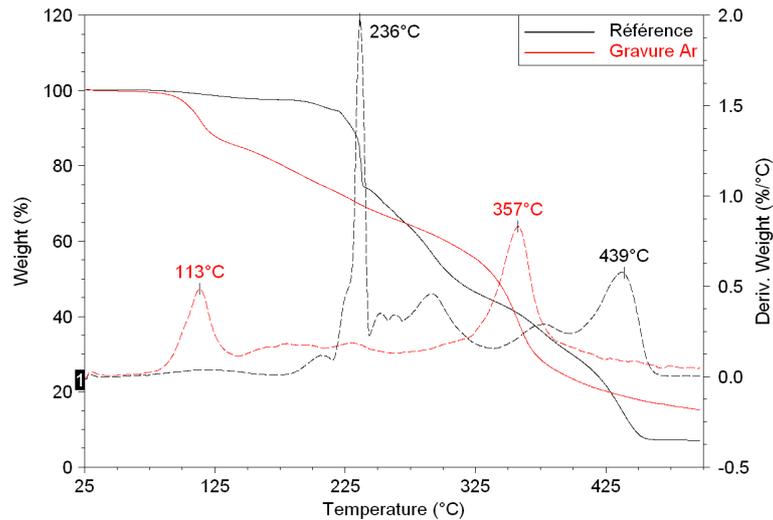


Figure IV.27 : Thermogrammes TGA du polymère A avant et après une gravure Ar

Le thermogramme TGA (Figure IV.27) confirme l'analyse DSC, en montrant une dégradation de la résine pour une température plus basse (113°C) après gravure par rapport à la résine de référence (233°C). La perte de masse associée n'est plus que de 14% contre 24% pour la résine avant gravure, ce qui confirme la perte de groupements protecteurs pendant la gravure. Néanmoins il est difficile de dire ici si les groupements clivés sont dégazés du film de résine pendant la gravure. En effet on a vu précédemment que les spectres FTIR ne montrent pas de variation significative des liaisons –CH en dehors du groupement méthyle du MAMA. Néanmoins le thermogramme TGA montre une différence d'environ 5% de perte de masse résiduelle, ce qui pourrait indiquer la perte de groupements.

Ainsi on a pu voir qu'outre d'importantes modifications de surface observées en XPS, les étapes de gravure plasma dégradent très fortement la résine 193 nm étudiée. Les spectres FTIR montrent que le groupement lactone et le groupement protecteur de la résine sont fortement touchés, ce qui est confirmé par les résultats d'analyse thermique.

Le fait que le groupement protecteur de la résine puisse être clivé de la chaîne pendant la gravure peut être un inconvénient majeur. En effet, ce groupement a notamment pour rôle d'apporter la résistance à la gravure à la résine.

Si les différents plasmas utilisés conduisent à des modifications différentes de la résine en surface comme observé par XPS, il n'en est rien concernant les modifications en volume. En effet on a pu observer par FTIR que les dégradations subies par la résine sont les mêmes pour toutes les chimies de gravure. Seules des différences au niveau de l'intensité de ces modifications peuvent être observées. Ainsi on peut avancer l'idée que les modifications observées seraient dues à une composante que ces différents plasmas ont en commun, comme par exemple le bombardement des ions ou le rayonnement ultraviolet.

Or on a notamment observé que le groupement protecteur de la résine pouvait être dégradé par le plasma. D'après le mécanisme de l'amplification chimique présenté dans le chapitre I de ce manuscrit, le groupement protecteur peut réagir avec un acide produit par une photosensibilisation du PAG pendant l'étape d'exposition. On peut donc avancer l'hypothèse d'une sensibilisation de la résine par les UV du plasma au travers du composé photosensible. Nous avons donc cherché à déterminer si le PAG de la résine pouvait influencer sur sa résistance à la gravure (cf paragraphe IV.2.5).

IV.2.4.4 Rugosité de surface

De la même façon que pour la résine 248 nm, l'état de surface de la résine après gravure a été évalué par AFM 2D.

La résine 193 nm étant plus sensible au plasma comme l'ont montré les différentes analyses physico-chimiques effectuées, on peut s'attendre à ce que la rugosité de surface de la résine 193 nm soit plus importante après gravure que pour la résine 248 nm.

Dans le cas de la résine 193 nm, plus encore que pour la résine 248 nm, les mesures AFM sont rendues difficiles par les modifications importantes de la chimie de surface de la résine qui entraîne des contaminations de la pointe AFM et dégrade l'image obtenue.

Le tableau suivant regroupe les valeurs de rugosité Rms pour la résine (polymère A) avant et après gravure, dans le cas des trois chimies de gravure dont les résultats XPS ont été présentés précédemment (O₂, CF₄ et Ar).

	Avant gravure	O₂	CF₄	Ar
Rms (nm)	0.3	6.4	0.5	1.7

Tableau IV.7 : Rugosité de surface d'une résine 193 nm (polymère A) après gravure

On remarque un comportement similaire à la résine 248 nm, à savoir que la rugosité augmente très fortement après un plasma d'oxygène et plus légèrement après un plasma d'argon. On remarquera que malgré la modification importante de la chimie de surface observée après un plasma fluoré, la rugosité de surface n'augmente que très légèrement. Enfin les mêmes résultats que ceux présentés ici ont été obtenus avec le polymère B.

Selon certains auteurs, l'augmentation de la rugosité de surface des résines après gravure serait due aux dépôts des groupements volatils séparés de la chaîne pendant la gravure²².

IV.2.5 Résistance à la gravure : Influence du PAG

Comme évoqué précédemment, le groupement protecteur de la résine 248 nm est également affecté par la gravure plasma. Néanmoins dans le cas de ces résines, le groupement protecteur n'apporte pas la résistance à la gravure qui est assuré par les cycles benzéniques du PHS ou du PS. Nous nous sommes donc concentrés sur le rôle du PAG dans la résistance à la gravure des résines 193 nm.

Pour ce faire, deux types de formulations ont été réalisés : la première contenant uniquement le polymère A, la seconde contenant le polymère A, un PAG et une base (quencheur).

Le PAG utilisé dans ces formulations est le triphénylsulfonium perfluoro-1-butanesulfonate (TPS-PFBS) présenté sur la figure IV.28. Ce type de PAG est couramment utilisé dans les résines 193 nm.

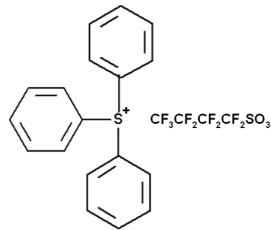
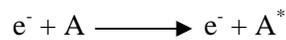


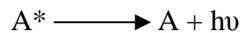
Figure IV.28 : Formule du PAG utilisé pour formuler la résine 193 nm

Au sein du plasma, on peut rencontrer plusieurs types de collisions entre les espèces. Parmi elles, on retiendra notamment les collisions électron-neutre. Dans l'ensemble des collisions inélastiques pouvant se produire dans un plasma on peut notamment retenir :

- l'excitation des atomes ou des molécules dans des états rotationnels, vibrationnels ou électroniques :



- la désexcitation radiative de ces espèces. Ce phénomène est responsable de l'émission optique des plasmas



Ainsi les plasmas peuvent émettre sur une large gamme de longueurs d'onde, à des positions sur le spectre et avec des intensités variables selon le type d'espèces présentes.

Afin de vérifier si le PAG peut être sensibilisé par l'émission optique du plasma et entraîner une dégradation supplémentaire de la résine, les cinq chimies de gravure ont été appliquées sur les deux formulations de résines. Les vitesses de gravure ainsi que les spectres FTIR après gravure de ces formulations ont été comparés. L'utilisation de ces cinq chimies de gravure permet de vérifier l'impact du PAG avec des gammes d'émission UV différentes.

Le tableau suivant regroupe les vitesses de gravure pour les deux formulations.

	Vitesse de gravure (nm/min)	
	Polymère seul	Polymère + PAG
O₂	465	492
Cl₂	102	105
CF₄	135	139
HBr	66	67
Ar	68	75

Tableau IV.8 : Comparaison des vitesses de gravure du polymère A (193 nm) avec et sans PAG

Ce tableau ne permet pas conclure que le PAG n'a aucune influence sur la vitesse de gravure d'une résine 193 nm, et ce quelle que soit la chimie de gravure utilisée ici.

Enfin les spectres FTIR de la résine avant et après gravure ont été réalisés, afin de détecter des éventuelles dégradations supplémentaires de la résine en présence de PAG (Figures IV.29 à IV.33)

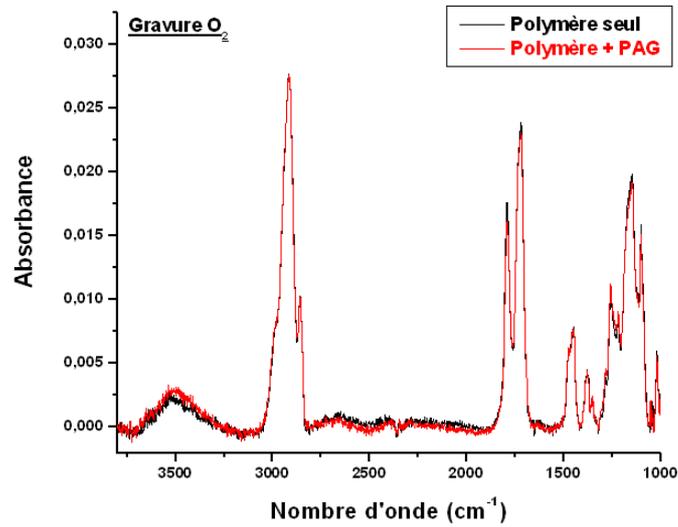


Figure IV.29 : Spectres FTIR pour le polymère A avec et sans PAG après une gravure O_2

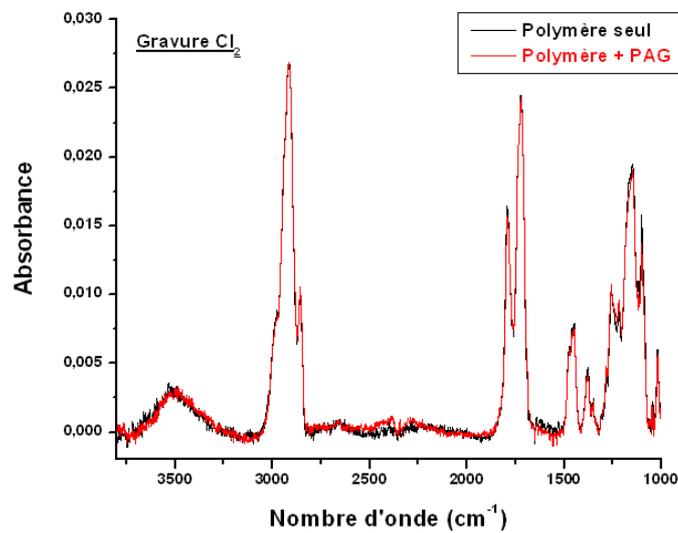


Figure IV.30 : Spectres FTIR pour le polymère A avec et sans PAG après une gravure Cl_2

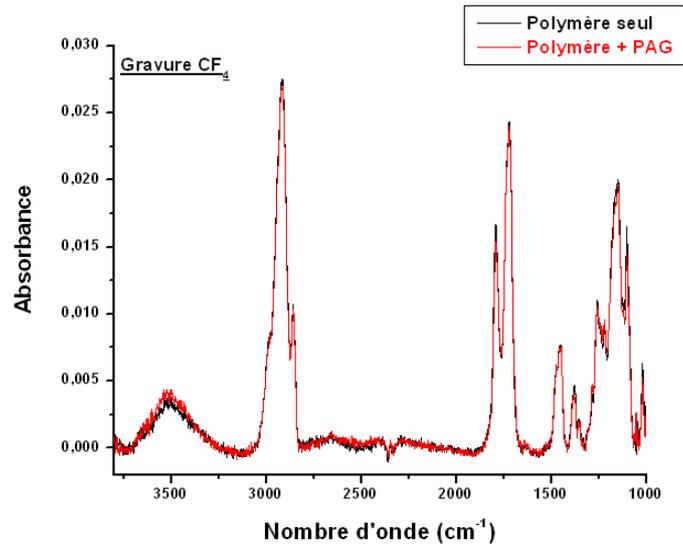


Figure IV.31 : Spectres FTIR pour le polymère A avec et sans PAG après une gravure CF_4

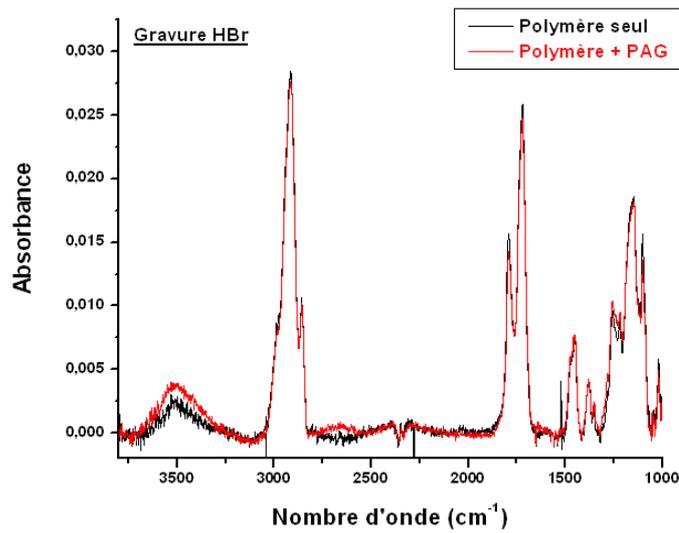


Figure IV.32 : Spectres FTIR pour le polymère A avec et sans PAG après une gravure HBr

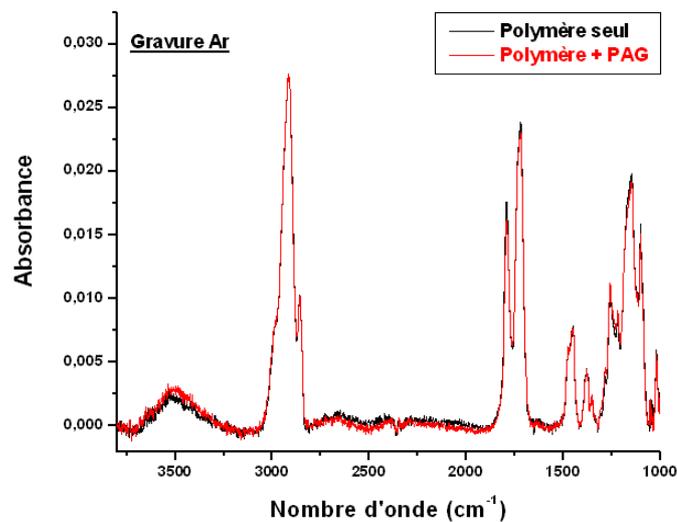


Figure IV.33 : Spectres FTIR pour le polymère A avec et sans PAG après une gravure Ar

Ainsi il n'apparaît pas sur les spectres FTIR de dégradations supplémentaires de la résine après la gravure. Cette observation, combinée avec la mesure des vitesses de gravures des deux formulations, nous amène à la conclusion que le PAG n'a pas d'influence sur la résistance à la gravure des résines photosensibles. De plus, même si le PAG pouvait être dissocié par les UV du plasma, il est nécessaire d'apporter une énergie suffisante afin de catalyser la réaction de déprotection. Cette énergie est apportée par l'étape de PEB pendant l'étape de photolithographie. Pendant l'étape de gravure, le porte-substrat est normalement thermostaté pour garder une température constante. Nous avons pu mesurer la température de la plaque pendant une étape de gravure. Si dans certains cas on observe une température en surface supérieure d'environ 20°C à la valeur de consigne du porte-substrat (60°C), cela reste nettement inférieur aux températures généralement utilisées pour les étapes de PEB. Néanmoins certains auteurs ont pu observer une augmentation significative de la température pendant la gravure, les conduisant à émettre l'hypothèse d'une interaction du plasma avec le PAG.

Les résultats obtenus ici nous permettent donc de réfuter l'hypothèse selon laquelle les UV du plasma entraîneraient une déprotection de la résine par l'intermédiaire du PAG. Les dégradations observées au sein d'une résine pendant une gravure sont donc uniquement dues aux interactions entre le plasma et le polymère. Néanmoins, on ne peut pas exclure un rôle du rayonnement dans les mécanismes mis en jeu. La question de l'interaction directe UV-Polymère sera abordée plus en détail dans le chapitre V.

IV.3 Conclusions du chapitre IV

Cette étude a montré que quelle que soit la chimie de gravure utilisée et le type de gravure mise en jeu (chimique ou physique), les résines 193 nm se gravent beaucoup plus vite qu'une résine 248 nm.

Les différentes méthodes de caractérisations mises en jeu ont montré que alors que la résine 248 nm conserve une bonne stabilité chimique grâce à la présence des monomères styréniques, la résine 193 nm est très fortement modifiée par le plasma.

Cette modification se fait à la fois en surface et sur le volume entier de résine. En surface, on a pu observer par XPS des variations importantes en termes de quantités des différents éléments, de même que la disparition de liaisons chimiques au profit de nouvelles. Certains plasmas comme les plasmas fluorés conduisent à l'incorporation massive d'éléments issus du plasma. Dans le cas d'un plasma purement physique comme l'argon, on observe une diminution importante de la quantité d'oxygène à la surface de la résine.

En volume, les observations sont sensiblement différentes. En effet, alors que les modifications de surface diffèrent selon le type de plasma utilisé, les modifications de la chimie de la résine dans son volume varient peu d'un plasma à l'autre. Ces observations nous ont conduits à émettre l'hypothèse d'une activation du PAG par les UV du plasma, hypothèse que nous avons ensuite pu rejeter.

La faiblesse des résines 193 nm réside donc dans la perte des différents groupements latéraux du polymère, et notamment du groupement protecteur de la résine qui joue un rôle important dans la résistance à la gravure en raison de sa forte teneur en carbone.

Afin de compenser cette faiblesse des résines, il est toujours possible de travailler sur les formulations des résines et de proposer de nouveaux monomères plus résistants à la gravure. L'autre option est d'ajouter au procédé une étape qui va permettre de renforcer les résines, on parle de procédé de "plasma cure". Ces procédés sont actuellement utilisés pour certaines étapes de production.

Le chapitre V sera donc consacré à l'étude de ces procédés de cure, afin de mettre en évidence leur impact sur la résine et d'expliquer les phénomènes observés.

Bibliographie du chapitre IV

- 1 **N. Negishi, H. Takesue, M. Sumiya, T. Yoshida, Y. Momono et M. Izawa,**
"Deposition control for reduction of 193 nm Photoresist degradation in dielectric etching"
J. Vac. Sci. Technol. B 23 (1) (2005)
- 2 **J. Kim, Y. S. Chae, W. S. Lee, J. W. Shon, C. J. Kang, W. S. Han et J. T. Moon,**
"Sub-0.1 μm nitride hard mask open process without precuring the ArF Photoresist"
J. Vac. Sci. Technol. B 21 (2) (2003)
- 3 **H. Gokan, S. Esho et Y. Ohnishi,**
"Dry Etch Resistance of Organic Materials"
J. Electrochem. Soc., Vol. 130, 143 (1983)
- 4 **D. Perret, C. E. Andes, K-S. Cheon, M. Sobhian, C.R. Szmanda, G. C. Barclay et P. Trefonas ,**
"Etch resistance: comparison and development of etch rate models"
Proc. SPIE, vol. 6519, 651912 (2007)
- 5 **R. R. Kunz, S. C Palmateer, A. R. Forte, R. D. Allen, G. M. Wallraff, R. A. Di Pietro et D.C. Hofer**
"Limits to etch resistance for 193-nm single-layer resists"
Proc. SPIE, vol. 2724, 365 (1996)
- 6 **S. Kishimura, M. Endo et M. Sasago,**
"New 157-nm resist platforms based on etching model for fluoropolymers"
Proc. SPIE, vol. 4690, 200 (2002)
- 7 **K. S. Patel, V. Pham, W. Li, M. Khojasteh, P. R. Varanasi,**
"Reactive ion etching of fluorine containing photoresist"
Proc. SPIE, vol. 6153, 61530Q (2006)
- 8 **T. Wallow et al.,**
"Development of an Incremental Structural Parameter Model for Predicting Reactive Ion Etch Rates of 193 nm Photoresist Polymers"
Proc. SPIE, vol. 3678, 26 (1999)
- 9 **M. Takahashi, S. Takechi, Y. Kaimoto, I. Hanyu, N. Abe et K. Nozaki,**
"Evaluation of chemically amplified resist based on adamantyl methacrylate for 193-nm lithography"
Proc. SPIE, vol. 2438 (1995)
- 10 **R. D. Allen et al.,**
"193-nm single-layer positive resists: building etch resistance into a high-resolution imaging system"
Proc. SPIE, vol. 2438, 474 (1995)

11 **Y-J Choi et al.,**

"Polarity effect of polymer on the 193-nm resist performance"

Proc. SPIE, vol. 5039, 781 (2003)

12 **Y. Kamon, H. Momose, H. Kuwano, T. Fujiwara et M. Fujimoto,**

"Newly developed acrylic copolymers for ArF photoresist"

Proc. SPIE, vol. 4690, 615 (2002)

13 **J. Hopkins et J. P. S. Badyal,**

"XPS and Atomic Force Microscopy of Plasma-Treated Polysulfone"

Journal of Polymer Science: Part A : Polymer Chemistry, Vol.34, 1385 (1996)

14 **S. H. Kim, S-G Woo et J. Ahn,**

"Effects of SF₆ addition to O₂ plasma on Polyimide etching"

Jpn. J. Appl. Phys., Vol.39, 7001 (2000)

15 **P. Gröning, M. Collaud, G. Dietler et L. Schlapbach,**

"Plasma modification of polymethylmethacrylate and polyethyleneterphtalate surfaces"

J. Appl. Phys. 76 (2) (1994)

16 **C. Cardinaud, M. C. Peignon et G. Turban,**

"Surface Modification of Positive Photoresist Mask during Reactive Ion Etching of Si and W in SF₆ plasma"

J. Electrochem. Soc., vol.138 (1) (1991)

17 **K. Kurihara, A. Egami et M. Nakamura,**

"Study of organic polymer thin-film etching by plasma beam irradiation"

J. Appl. Phys. 98 (2005)

18 **P. Gröning, O. M. Kuttel, M. Collaud-Coen, G. Dietler et L. Schlapbach,**

"Interaction of low-energy ions (< 10 eV) with polymethylmethacrylate during plasma treatment"

Appl. Surf. Sci. 89, 83-91 (1995)

17 **M. Collaud Coen, R. Lehmann, P. Groening et L. Schlapbach,**

"Modification of the micro- and nanotopography of several polymers by plasma treatments"

Appl. Surf. Sci. 207, 276-286 (2003)

18 **O. Joubert, C. Fiori, J. C. Oberlin, J. Pelletier, M. Pons, T. Vachette et A. Weill,**

"Resist degradation under plasma exposure: Synergistic effects of ion bombardment"

J. Appl. Phys. 69 (3), 1697 (1991)

19 **P. Voisin,**

"Lithographie de nouvelle génération par nanoimpression assistée par UV : étude et développement de matériaux et procédés pour l'application microélectronique"

Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble (2007)

20 **H. Kawahira et al.,**

"Changes of Chemical Nature of Photoresists Induced by Various Plasma Treatments and Their Impact on LWR"

Proc. SPIE, vol. 6153 (2006)

21 **A. P. Mahorowala, K-J Chen, R. Sooriyakumaran, A. Clancy, D. Murthy et S. Rasgon,**

"Line edge roughness reduction by plasma curing photoresists"

Proc. SPIE, vol.5753, 45 (2005)

22 **L. Ling, X. Hua, X. Li, G. Oehrlein, E.Hudson, Lazzeri et M. Anderle,**

"Investigation of surface modifications of 193 and 248 nm photoresists materials during low-pressure plasma etching"

J. Vac. Sci. Technol. B 22 (6) (2004)

23 **B. Mortini, P. Spinelli, F. Leverd, V. Dejonghe et R. Braspenning,**

"Investigation of 193 nm resist and plasma interactions during an oxide etching process"

Proc. SPIE, vol. 5039, 97 (2003)

Chapitre V :

Etude des procédés de
traitement des résines par
plasma

Chapitre V : Etudes des procédés de traitement des résines par plasma

L'objectif de ce chapitre est de présenter l'étude d'un procédé de traitement des résines par plasma, appelé plasma cure.

Dans un premier temps nous présenterons l'impact de deux traitements plasmas sur les résines 193 nm afin de mettre en évidence les modifications de ces matériaux après un tel traitement.

Dans un deuxième temps nous nous attacherons à expliquer l'origine des modifications observées et notamment à déterminer ce qui dans le plasma permet de modifier les résines.

V.1 Renforcement des résines photosensibles

Les résines photosensibles doivent supporter un nombre important de contraintes liées aux différents procédés technologiques dans lesquelles elles sont utilisées. Ainsi elles doivent notamment pouvoir supporter différentes étapes de recuits, ainsi que des procédés très agressifs tels que la gravure plasma et l'implantation ionique.

Afin de répondre à ces exigences, nous avons pu voir précédemment que la structure des polymères utilisés a sans cesse été modifiée afin de développer de nouvelles chimies plus résistantes à ces différents procédés. Néanmoins, il est difficile de développer des résines suffisamment résistantes sans négliger d'autres aspects importants tels que les performances lithographiques. Ainsi, une autre approche a été de soumettre les résines à différents traitements post-lithographiques afin de les renforcer avant les étapes d'intégration (gravure, implantation). Il existe plusieurs types d'étapes de renforcement : on trouve ainsi des traitements thermiques, des traitements à base de traitements UV et plus récemment l'utilisation de traitements plasma.

Traitement thermique

Un traitement couramment utilisé avec les résines de type Novolac (lithographie à 365 nm) et également les résines 248 nm consistait à soumettre les motifs de résine générés par lithographie à un recuit. Cette étape (appelée hard bake en anglais) était pratiquée avant l'étape de gravure. Le recuit des motifs de résine à haute température permettait ainsi d'éliminer tout reste de développeur ou de solvant dans le film et d'eau absorbée par la résine, et de globalement améliorer la stabilité thermique, physique et chimique de la résine en provoquant par exemple une réticulation au sein du matériau dans le cas des résines de type Novolac^{1,2}.

Les températures de ces étapes sont généralement plus élevées que les températures des recuits de soft bake. Néanmoins les phénomènes d'écoulement de la résine doivent être absolument évités pour ne pas déformer les motifs. Dans certains cas, des traitements à plus basse température et sous vide étaient utilisés pour éviter de tels phénomènes.

Traitement de photo-stabilisation (UV cure)

Une autre méthode de renforcement des résines 365 nm et 248 nm est de combiner l'action des UV et de la température. Ce type de procédé utilise des équipements spéciaux qui comportent un outil d'exposition aux UV et une plaque chauffante. Sous l'action des émissions UV et de la chaleur, le polymère subit une réticulation ainsi qu'une densification du film. Ce type de méthode présente l'avantage de renforcer la résine de manière plus uniforme qu'un simple traitement thermique comme le montre la figure V.1.

Les procédés de photo-stabilisation sont des procédés exigeant pour les résines et demandent, dans le cas des résines 248 nm, une optimisation des paramètres afin d'éviter tout risque de déformation des motifs de résine. Ainsi il est courant d'observer avec de tels procédés un phénomène important de diminution des dimensions des motifs. En effet au cours de la photostabilisation, le polymère subit une évaporation d'éventuels résidus de solvant, et une déprotection par catalyse acide du polymère. Ces phénomènes entraînent alors des réorganisations au sein du polymère qui sont notamment dues à la création de volume libre lors de la déprotection. Ainsi la contraction du polymère entraîne un rétrécissement des motifs (de l'ordre de 20 à 30%) générés par photolithographie.

Ces procédés de photo-stabilisation ont montré de très bons résultats en termes d'amélioration de la résistance à la gravure des résines 248 nm (de l'ordre de 30%).

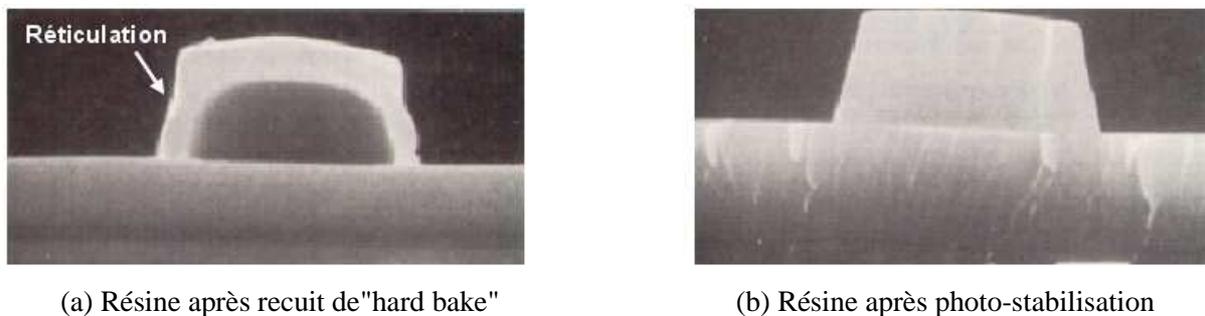


Figure V.1 : Résine modifiée par une étape de recuit de "hard bake" (a) et par une étape de photo-stabilisation ("UV-cure") – La partie sombre correspond à la résine non modifiée

Néanmoins il s'est avéré que l'utilisation de tels procédés avec des résines 193 nm était impossible. En effet, ces résines sont dégradées de façon importante par de tels traitements. On observe en général une contraction importante de la résine (due à une diminution importante de la température de transition vitreuse au cours du procédé suite à la déprotection de la résine), ainsi que l'apparition de défauts à cause de l'évaporation de composants hors du film de résine pendant le traitement. Ainsi l'utilisation de la photo-stabilisation pour le renforcement des résines 193 nm a été définitivement écartée.

Devant la nécessité de renforcer les résines 193 nm pour les étapes de gravure, d'autres approches ont été proposées, dont celle d'utiliser les plasmas pour modifier les résines.

Traitement par plasma

Les plasmas sont couramment utilisés dans le monde industriel pour réaliser des traitements sur les polymères et modifier ainsi leur état de surface (mouillabilité, perméabilité, caractère hydrophobe,...). Ainsi certains auteurs ont proposé l'utilisation de procédés plasmas afin de rendre les résines photosensibles plus résistantes aux étapes de gravure^{3,4,5,6}.

Ces étapes utilisent des gaz et des conditions de plasma bien particuliers qui diffèrent grandement des étapes de gravure traditionnelles. Si les résultats montrent que la résistance à la gravure peut être améliorée de façon significative avec de tels traitements, les origines de ce phénomène sont encore mal comprises.

Ainsi l'objectif de chapitre est d'étudier en détail de tels traitements afin de mettre en évidence les modifications mises en jeu dans la résine et d'en expliquer les origines. Cette étude vise à mieux comprendre pourquoi de tels procédés permettent d'obtenir une résine plus résistante à la gravure.

V.2 Modifications des résines 193 nm soumises à un traitement plasma

On a montré dans le chapitre IV de ce manuscrit que les résines 193 nm présentaient des vitesses de gravure importantes, et que leur structure chimique était fortement modifiée pendant la gravure. La présence notamment de fonctions chimiques comportant des atomes d'oxygène (esters, carbonyles) s'est révélée être le point faible des résines de types méthacrylates.

Afin de renforcer ces résines vis-à-vis des étapes de gravure, on peut réaliser avant la gravure une étape de plasma cure. Cette étape consiste à appliquer une puissance source très importante, sans appliquer de puissance bias. La conséquence est d'obtenir un plasma ayant une densité ionique importante, avec un bombardement ionique très réduit. Le seul bombardement ionique présent ici est dû au potentiel plasma comme expliqué dans le chapitre I.

Dans le cadre de cette étude, deux types de traitements plasma ont été étudiés : l'un utilisant de l'HBr comme gaz, l'autre de l'argon.

Les paramètres du plasma pour cette étape sont les suivants :

- Puissance source : 1200 W
- Puissance bias : 0 W
- Pression : 5 mT
- Débit de gaz : 100 sccm

Dans un premier temps, le film de résine a été étudié par ellipsométrie afin de suivre l'évolution de son épaisseur pendant un tel traitement et également de comparer les courbes de dispersion de la résine traitée avec celles de la résine de référence. La résine utilisée dans ce chapitre est le polymère modèle A (résine 193 nm). Les résultats présentés sont également vrais pour le polymère B.

V.2.1 Caractérisation du film de résine par ellipsométrie

L'objectif de cette partie est double : d'une part pouvoir suivre l'évolution de l'épaisseur du film de résine pendant les traitements plasma étudiés, et d'autre part modéliser le film de résine afin d'obtenir des premières informations sur la nature du matériau après son exposition au plasma.

Afin d'obtenir un maximum d'informations sur le matériau, les acquisitions ellipsométriques sont réalisées en mode VASE (Variable Angle Scanning Ellipsometry) qui permet de combiner différents angles d'incidence et ainsi obtenir des informations plus précises sur la structure du film étudié. On utilise ici des angles d'incidence variant entre 55 et 80°.

Une première analyse des résultats a montré qu'un modèle basé sur la modification uniforme du film de résine sur toute son épaisseur était inefficace pour obtenir des résultats acceptables après le traitement mathématique.

Ainsi, il est apparu que l'utilisation d'un nouveau modèle, basé sur une structure en bicouche, était nécessaire. Cette observation est une première indication selon laquelle la surface du film de résine est modifiée différemment du reste de la résine

Les données expérimentales ont ainsi été traitées en utilisant un modèle bicouche, et en ajustant les différents paramètres. Les paramètres mis en jeu sont les suivants :

- l'angle d'incidence
- l'épaisseur des différentes couches
- les paramètres optiques du modèle "Double New Amorphous" présenté dans le chapitre III

Ce modèle a permis d'obtenir d'excellentes corrélations entre les courbes expérimentales et les courbes théoriques.

Ainsi la figure suivante (V.2) présente les comparaisons des données ellipsométriques I_s et I_c mesurées et calculées par traitement mathématique après les deux traitements plasma. Les paramètres I_s et I_c sont des données directement reliées aux valeurs de dispersion du matériau.

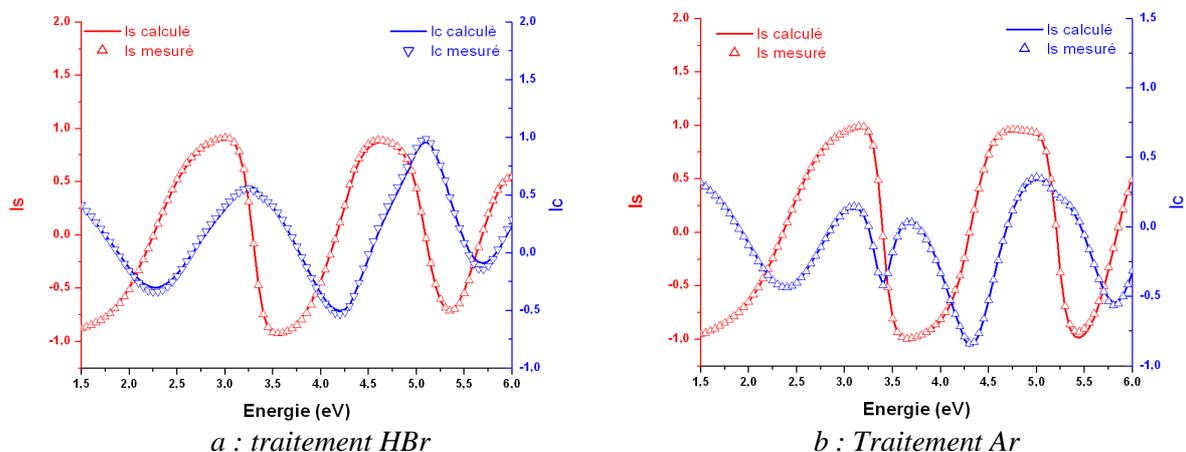


Figure V.2 : Comparaison des données ellipsométriques mesurées et calculées après traitement HBr (a) et Ar (b) pour un modèle bi-couche

Ces graphiques confirment donc l'excellente corrélation entre les valeurs de I_s et I_c mesurées, et les valeurs obtenues après traitement avec le modèle bicouche. Le modèle utilisé est donc cohérent et bien représentatif de la structure du film de résine après traitement plasma.

Nous avons ainsi pu également déterminer l'évolution de l'épaisseur totale du film de résine en fonction du temps de traitement appliqué (Figure V.3).

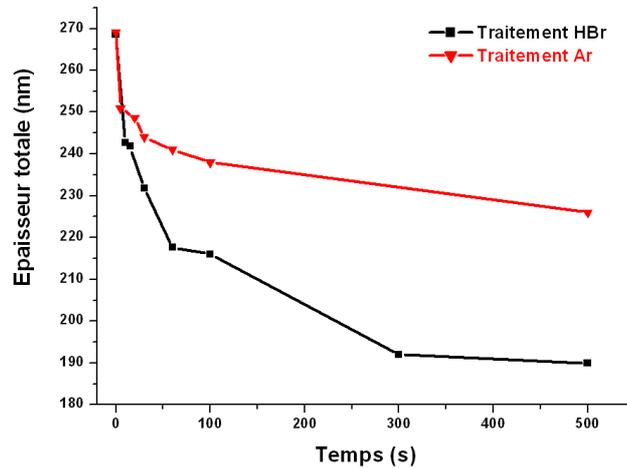


Figure V.3 : Evolution de l'épaisseur du film de résine (polymère A) pendant un traitement HBr et Ar

L'épaisseur du film de résine diminue de façon importante dès les premières secondes de traitement avant de se stabiliser pour des temps plus longs. Du fait de la faible énergie des ions, le traitement plasma n'est pas une gravure à proprement parler, la perte d'épaisseur est donc liée ici à un mécanisme différent.

On peut en général attribuer la perte d'épaisseur d'une résine soumise à un plasma à deux phénomènes distincts :

- l'élimination de produits de gravure volatils
- la densification du film suite à la modification de la structure chimique du polymère (réarrangement des chaînes)

Dans le cas d'une étape de gravure au cours de laquelle le bombardement ionique est important, on peut supposer que l'élimination de produits de gravure volatils est le phénomène prépondérant. Néanmoins il peut y avoir en parallèle une densification de la résine. Dans le cas des traitements HBr et Ar le bombardement ionique est très faible, et de ce fait on peut s'attendre à ce que la quantité d'espèces quittant effectivement le film soit réduite. De ce fait on peut attribuer la perte d'épaisseur observée sur la figure V.3 en grande partie à une densification du film de résine, probablement provoquée par des modifications chimiques de la résine qui seront évaluées par XPS et FTIR.

L'utilisation d'un modèle bicouche suppose donc des modifications de la résine différentes en surface et dans le volume. Afin d'avoir plus d'informations sur la nature de ces modifications, on a tracé les courbes de dispersion de ces deux couches.

La figure suivante (V.4) présente les courbes de dispersion obtenues après traitement des données, dans le cas d'une structure bicouche, pour la couche en surface. Les courbes de dispersion obtenues après les deux plasmas étudiés se sont révélées être très proches de ce qu'on peut observer dans le cas d'un matériau de type carbone amorphe. Les courbes de dispersion d'un carbone amorphe ont donc été superposées avec les courbes de la couche de résine en surface après plasma.

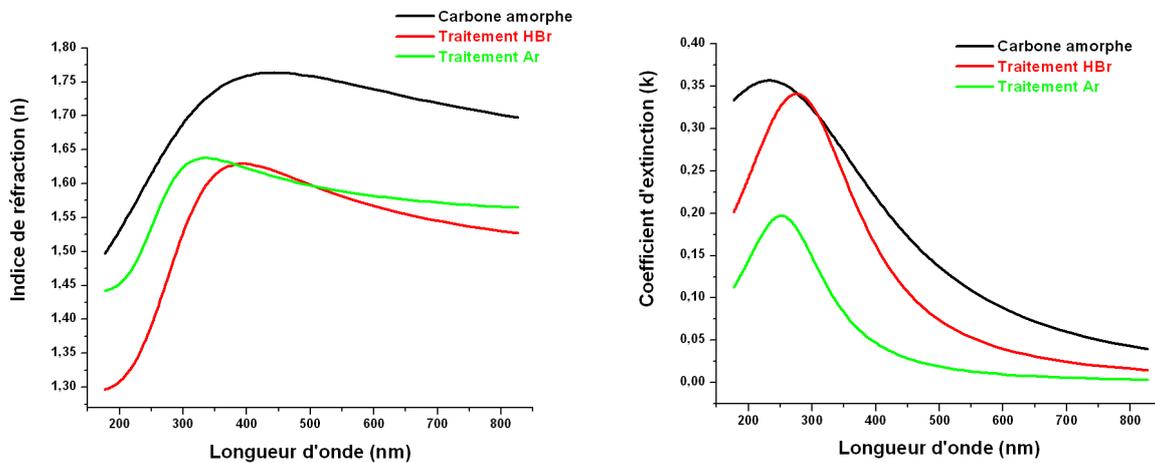


Figure V.4 : Comparaison des courbes de dispersion de la surface de la résine 193 nm (polymère A) après traitement plasma avec un carbone amorphe

Ces deux courbes montrent une loi de dispersion similaire entre la surface de la résine et un matériau de type carbone amorphe. Le carbone amorphe est une des formes allotropiques du carbone (au même titre que le graphite ou le diamant) qui se caractérise généralement par le ratio entre carbone hybridé sp^2 (structure de type graphite) et carbone hybridé sp^3 (structure de type diamant). Ainsi la surface de la résine est modifiée de telle sorte qu'on observe la formation de liaisons multiples entre atomes de carbones. La nature exacte de ces modifications sera étudiée plus tard dans ce chapitre par XPS.

Afin de confirmer l'hypothèse d'une structure bicouche et donc d'une modification différente de la résine en volume, la figure V.5 présente les courbes de dispersion pour la couche inférieure obtenue après traitement plasma.

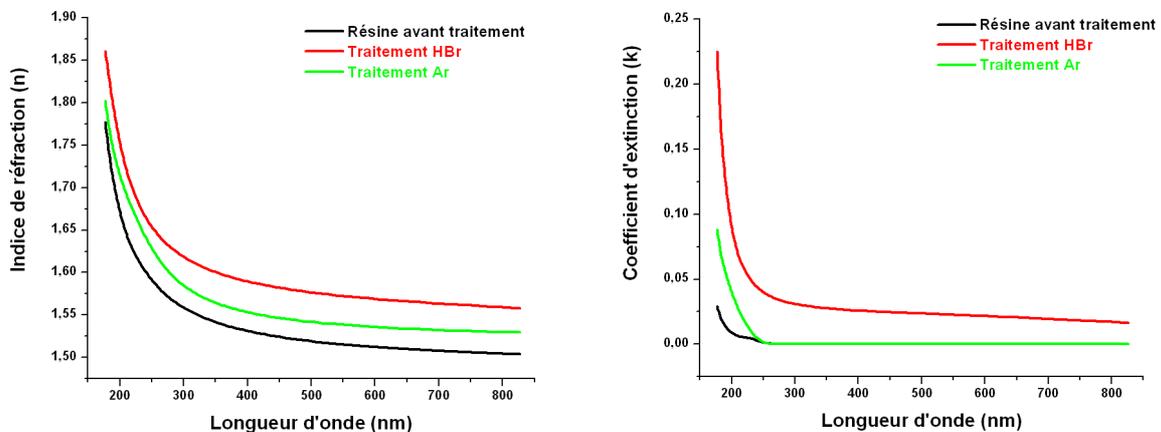


Figure V.5 : Comparaison des courbes de dispersion la résine 193 nm (polymère A) avant et après traitement plasma

Ces courbes montrent donc bien que le matériau est de nature différente sous la couche de surface. En comparant avec la résine avant traitement plasma, on voit que la résine a tout de même été modifiée en profondeur, ce qui devra être confirmé plus tard par des analyses chimiques (FTIR). Néanmoins on voit que les courbes de dispersion se rapprochent de la résine non modifiée, ce qui pour l'instant confirme que le phénomène de formation de liaisons multiples entre atomes de carbone semble limité à une fine couche en surface de l'ordre de la dizaine de nanomètres. De plus il semble se dessiner une première tendance selon laquelle la modification de la résine 193 nm est plus prononcée dans le cas du plasma HBr, ce qui fera l'objet d'analyses plus poussées par XPS et FTIR.

Enfin la résine perd de sa transparence après un traitement plasma, et plus particulièrement pour les faibles longueurs d'onde et après un plasma HBr. Ce comportement peut s'expliquer par la modification chimique du polymère, notamment si celui-ci perd sa structure de type acrylate, qui possède d'excellentes propriétés de transparence aux faibles longueurs d'onde.

Le tableau V.1 rassemble les épaisseurs des couches obtenues avec le modèle développé, après traitement HBr et Ar de 60s. L'épaisseur initiale du film de résine est de 268 nm.

	Couche supérieure	Couche inférieure	Epaisseur totale
Traitement HBr	6 nm	218 nm	224 nm
Traitement Ar	4 nm	234 nm	238 nm

Tableau V.1 : Epaisseurs des couches de carbone et de résine après traitement plasma

Ces résultats montrent bien que la modification de la surface de la résine est plus importante dans le cas d'un plasma HBr. De plus, on peut remarquer que l'épaisseur du film de résine diminue significativement dans les deux cas (de l'ordre de 15%). Là encore cet effet est plus prononcé avec le traitement HBr.

- **Ellipsométrie : conclusions**

Les mesures ellipsométriques ont donc permis de mettre en lumière deux points essentiels concernant les modifications du film de résine pendant un traitement plasma.

Dans un premier temps le traitement des mesures a permis de mettre en évidence la formation d'une structure de type bicouche après un traitement plasma.

Dans un second temps les lois de dispersion obtenues après le traitement des données expérimentales ont permis d'approcher la nature des deux couches observées. La comparaison avec des données de matériaux connus ont permis de montrer que la couche superficielle de la résine est de type carbone amorphe, ce qui implique la formation de liaisons multiples entre atomes de carbone (hybridation sp^2 ou sp^3). Le reste du film de résine est également modifié, avec des courbes de dispersion qui indiquent que le matériau est modifié de façon moins importante en volume. Enfin on a pu observer une diminution importante de l'épaisseur totale du film, particulièrement après un traitement HBr. On peut émettre l'hypothèse que ce phénomène est en grande partie lié à une densification de la résine à la suite de la perte des groupements latéraux de la chaîne polymère.

Afin d'obtenir des informations plus détaillées sur les modifications chimiques de la résine et notamment sur la nature des deux couches mises en évidence par ellipsométrie, la suite de ce chapitre présente les résultats des analyses chimiques (XPS, FTIR) effectuées après traitement plasma.

V.2.2 Modification de la chimie de la résine après un traitement de plasma cure

- **Modification de surface par XPS**

a) Traitement HBr

L'analyse XPS de la surface de la résine (~10 nm) après un traitement HBr est présentée sur la figure V.6 pour le pic de carbone et d'oxygène.

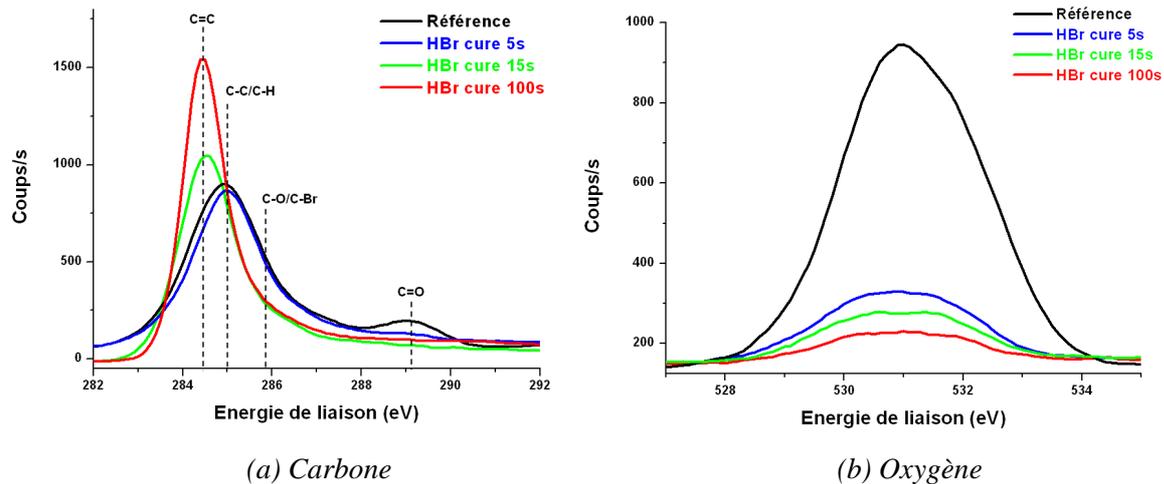


Figure V.6 : Evolution des spectres XPS de la résine (polymère A) pendant un traitement HBr

On remarque nettement dans le cas de ce traitement HBr une modification significative du pic de carbone. Dans un premier temps on peut remarquer la disparition du pic correspondant aux fonctions esters vers 289.2 eV, dès les cinq premières secondes de traitement. Dans un second temps, on peut voir que la largeur à mi-hauteur du pic de carbone diminue et que le pic est décalé vers des énergies de liaison plus faibles. L'effet de charge (qqes eV) décrit dans le chapitre III et observé sur la résine de référence n'apparaît plus après le traitement plasma HBr. Ce comportement indique que la surface de la résine est devenue conductrice des charges. Le pic principal du carbone est observé à une énergie de liaison inférieure à 285 eV (284.5eV). Selon les tables XPS, on peut attribuer cette contribution à la présence de doubles liaisons C=C (hybridation sp^2) à la surface de la résine. Ce type de pic est notamment caractéristique du carbone amorphe de type graphite (carbone hybridés sp^2). On peut alors parler d'un phénomène de "graphitisation" en surface. Cette observation est donc en très bon accord avec les résultats obtenus précédemment par ellipsométrie.

De plus, on voit que l'intensité du pic d'oxygène diminue très nettement après traitement. Ceci est vrai dès les premières secondes de traitement. Cette observation, corrélée à la disparition des fonctions esters de la résine, montre que les groupements latéraux qui contiennent de l'oxygène sont bien clivés de la chaîne mais également éliminés de la surface du film de résine.

Le traitement par plasma HBr a donc pour première conséquence visible la disparition des liaisons carbone-oxygène et l'apparition d'atomes de carbone en configuration de type sp^2 à la surface de la résine. D'après les analyses XPS effectuées après différents temps de cure, le phénomène se produit dès les premières secondes de procédé. D'autre part, les liaisons esters sont très rapidement dégradées par le plasma, ce qui aboutit à la perte des groupements de la chaîne polymère.

Le tableau V.2 présente les quantifications pour le pic de carbone après un traitement HBr.

	C_{1s}				O_{1s}	Br_{3d}	F_{1s}
	C=C	C-C/C-H	C-O/C-Br	O-C=O			
Référence	0	65	10	8	17	0	0
HBr 5s	0	66	9	3	8	12	2
HBr 100s	60	20	2	0	4	14	0

Tableau V.2 : Quantifications (%) des contributions du pic C_{1s} avant et après un traitement HBr

Ainsi on observe bien la formation des doubles liaisons C=C caractéristiques de la graphitisation. De plus ces données confirment bien la disparition complète des fonctions esters de la résine. On note également une incorporation significative de l'élément brome dans la résine par la formation de liaisons C-Br.

Si on s'intéresse à la quantité d'oxygène présent dans la résine, on voit qu'elle diminue très fortement après le traitement HBr. L'effet est très rapide et est particulièrement prononcé dans le cas des liaisons esters. Ces liaisons, comme on a pu l'observer dans le chapitre IV de ce manuscrit, sont particulièrement dégradées pendant une étape de gravure.

Ainsi un tel traitement plasma entraîne à la surface de la résine outre la graphitisation une chute importante de la quantité d'oxygène. Cette diminution, en accord avec le principe d'Ohnishi, laisse présager une augmentation de la résistance à la gravure de la résine après de tels traitements. Néanmoins ceci n'est vrai que pour une fine couche en surface de la résine, qui correspond à l'épaisseur analysée par XPS.

b) Traitement Ar

Le même traitement a été réalisé sur la résine, en remplaçant le gaz HBr par de l'argon. Les résultats de l'analyse XPS de la résine après traitement Ar sont présentés sur la figure V.7.

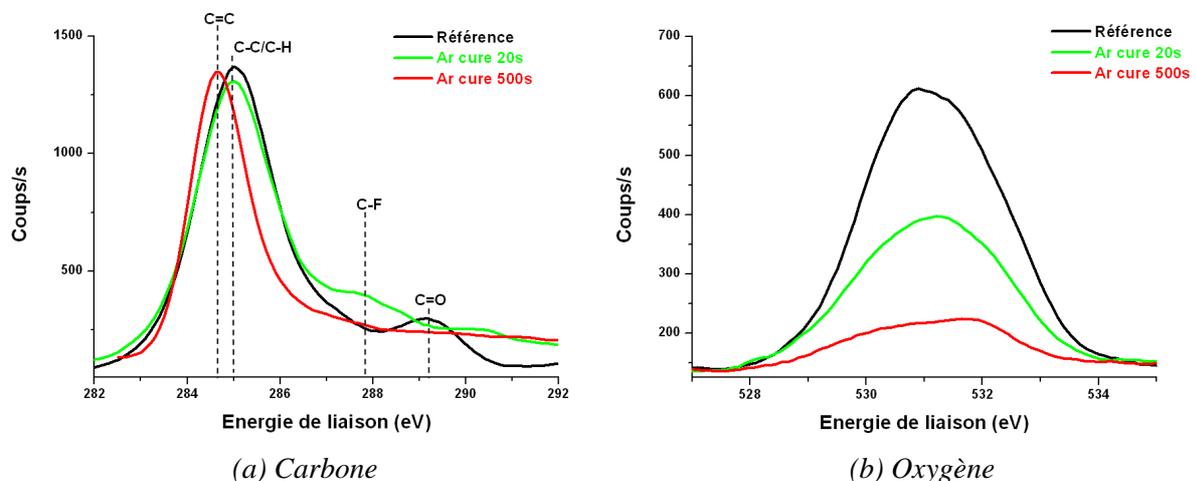


Figure V.7 : Evolution des spectres XPS de la résine (polymère A) pendant un traitement Ar

On note une différence sensible avec le traitement HBr. Dans le cas de l'argon, la graphitisation de la surface semble moins prononcée. On observe en effet le décalage du pic de carbone vers 284.5 eV pour des temps de traitements beaucoup plus long (500s ici). Néanmoins on observe que la diminution du pic correspondant aux fonctions esters à 289.2 eV est également très rapide. De plus on voit dans ce cas l'apparition d'une nouvelle contribution au pic de carbone vers 287.8 eV. On attribue cette contribution à la formation de liaisons C-F. L'apparition de fluor en surface peut s'expliquer par une contamination de la surface, contamination provenant des parois du réacteur. En effet, avant chaque traitement plasma, le réacteur est nettoyé à l'aide d'un plasma de SF₆/O₂. Cette étape de nettoyage a pour conséquence la formation d'AlF sur les parois du réacteur (le matériau des parois étant de l'Al₂O₃). Pendant le traitement plasma d'argon, l'AlF est pulvérisé et le fluor libre peut alors réagir avec la résine ce qui explique la contamination. On note que dans le cas du traitement HBr ce phénomène est nettement moins prononcé, voire absent. On peut émettre l'hypothèse que dans ce cas le fluor peut réagir avec l'hydrogène présent dans le plasma pour former du HF volatile qui est pompé hors du réacteur.

Dans le cas du spectre de l'oxygène, on voit comme dans le cas du plasma HBr une diminution nette de l'intensité du pic. Néanmoins, cette diminution est moins importante dans le cas de l'argon, même pour un traitement très long de 500s.

Le tableau V.3 présente les quantifications des différents éléments obtenues après un traitement Ar.

	C _{1s}				O _{1s}	F _{1s}
	C=C	C-C/C-H	C-O	O-C=O		
Référence	0	65	10	8	17	0
Ar 20s	2	60	11	4	7	16
Ar 500s	60	26	3	0	4	7

Tableau V.3 : Quantification (%) des contributions du pic C1s avant et après un traitement Ar

Ainsi ces résultats confirment que la graphitisation de la surface existe bien après un plasma d'argon, mais elle est moins prononcée que dans le cas du traitement HBr. De même on voit que la quantité d'oxygène restant en surface après un traitement Ar est plus importante que pour le plasma HBr.

c) Comparaison des traitements HBr et Ar

Deux chimies de plasma différentes, HBr et Ar, entraînent donc des modifications similaires de la surface de la résine 193 nm. Néanmoins on a pu remarquer des différences significatives.

Dans un premier temps, l'apparition en surface de doubles liaisons C=C est un phénomène nettement plus rapide et prononcé dans le cas du plasma HBr (on atteint 60% de carbones de type sp² après 100s d'un plasma HBr, alors qu'il faut au moins 500s pour un plasma Ar).

De plus, la dégradation des liaisons esters et la diminution de la quantité d'oxygène qui en résulte sont nettement plus importante dans le cas du plasma HBr.

Afin de comprendre les différences entre ces deux plasmas, il faut rappeler quelles sont les conditions de tels environnements.

Ainsi comme il a été évoqué précédemment, les résines exposées à ces traitements plasma sont notamment soumises à un bombardement ionique de faible énergie (~15 eV). Les modifications observées avec un plasma sans composante chimique comme l'argon sont une indication que ce bombardement ionique joue un rôle dans la modification de la surface, malgré sa faible énergie.

De plus, on sait que les plasmas émettent des rayonnements UV très énergétiques, qui s'expliquent par des désexcitations radiatives de certaines espèces du plasma. Les polymères sont connus pour être des matériaux très sensibles aux UV, qui peuvent par exemple entraîner des ruptures de chaînes et des réticulations au sein du matériau (phénomène de vieillissement).

Ces deux phénomènes peuvent donc être les causes des modifications observées et expliquer les effets plus prononcés du plasma HBr. Certains auteurs ont en effet montré qu'il pouvait exister un phénomène de synergie UV/Bombardement ionique⁷. Ainsi le rôle des UV sera étudié plus en détail dans la deuxième partie de ce chapitre afin de déterminer si des émissions UV différentes entre les deux plasmas peuvent expliquer les phénomènes mis en évidence ici.

Afin de compléter ces résultats XPS, les modifications de la résine ont été étudiées par spectroscopie infrarouge afin d'observer l'impact des traitements plasma sur tout le volume de la résine.

- **Modification en volume par FTIR**

Traitement HBr

Des analyses infrarouge de la résine ont été réalisées et les résultats comparés à la résine de référence. Contrairement aux essais de gravure réalisés dans le chapitre IV, les spectres ne sont pas normalisés en épaisseur. En effet les traitements utilisés ici ne sont pas des étapes de gravure, et même si comme nous avons pu le voir l'épaisseur de résine diminue, il est difficile d'attribuer cette diminution d'épaisseur à la perte de matériau plutôt qu'à une densification du film.

La figure V.8 présente les spectres FTIR de la résine avant et après un traitement HBr, pour différents temps de procédé. On s'intéresse ici aux zones du spectre correspondant aux liaisons -CH (entre 3100 et 2800 cm^{-1}) et aux liaisons C=O (entre 3100 et 2800 cm^{-1}).

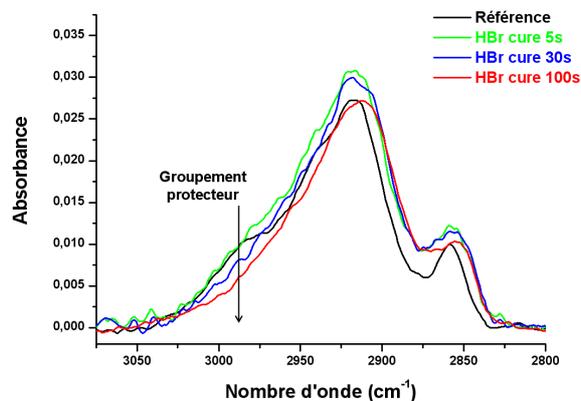


Figure V.8 : Evolution des liaisons -CH de la résine (polymère A) pendant un traitement plasma HBr

Par rapport à la résine non traitée, on voit que la résine a notamment subi des modifications au niveau de son groupement protecteur, le pic correspondant vers 2990 cm^{-1} étant en effet modifié. Ce

spectre tend donc à montrer que l'on perd (en partie) le groupement protecteur de la résine pendant un traitement HBr.

On observe également une légère augmentation du signal après plasma, et un décalage des pics indiquant une modification chimique du matériau.

La figure V.9 présente les mêmes spectres, avec un agrandissement de la zone correspondant aux liaisons C=O (entre 1850 cm^{-1} et 1650 cm^{-1}).

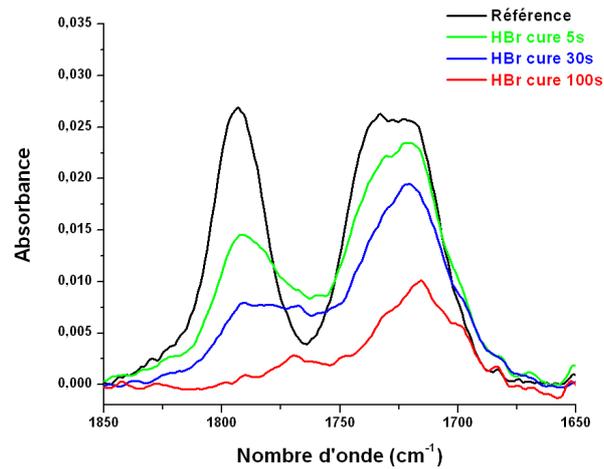


Figure V.9 : Evolution des liaisons C=O de la résine (polymère A) pendant un traitement plasma HBr

Les liaisons C=O sont donc très nettement modifiées par le traitement plasma. Le pic à 1795 cm^{-1} identifié au chapitre III comme caractéristique du groupe lactone, est particulièrement diminué après plasma. De plus, le pic caractéristique des fonctions esters de la résine (1735 cm^{-1}) est également touché de manière moins importante, indiquant une perte incomplète des groupements latéraux dans le film de résine. Pour des temps de traitement importants (100s ici), on voit que l'on dégrade la presque totalité des lactones, ce qui indique une modification du film de résine sur toute son épaisseur.

On remarque sur cette partie du spectre l'apparition de deux nouveaux pics après plasma : l'un vers 1760 cm^{-1} (entre les deux pics principaux), et l'autre vers 1695 cm^{-1} . Selon les tables infrarouges, deux hypothèses sont possibles pour expliquer l'origine de ces pics.

La première hypothèse relative au pic à 1760 cm^{-1} est que le groupement lactone est détaché de la chaîne polymère par la dégradation de la fonction ester. Ce groupement lactone ne serait ensuite pas dégazé du film de résine mais resterait libre dans la résine. Cette hypothèse est supportée par plusieurs auteurs ayant observé un comportement similaire après plasma^{5,6}. Le deuxième pic à 1695 cm^{-1} est bien observé mais n'est pas expliqué par ces auteurs.

La deuxième hypothèse est que ces deux pics sont tout deux liés à la présence d'acide carboxylique dans le film de résine. En effet, les tables infrarouges peuvent attribuer ces pics à des espèces acides libres (pour le pic à 1760 cm^{-1}) ou sous forme de dimères (pour le pic à 1695 cm^{-1}). Cette hypothèse, supportée par d'autres auteurs^{7,8}, s'appuie sur la formation de liaisons hydrogène qui forment des dimères d'acide (figure V.10).

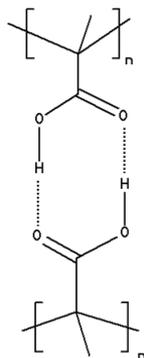


Figure V.10 : Formations de dimères d'acide par liaisons hydrogène

Cette deuxième hypothèse implique la formation de fonctions acide carboxyliques pendant le traitement plasma. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons comparé les effets du traitement HBr avec celui d'une déprotection thermique de la résine.

La figure V.11 présente la superposition des spectres FTIR de la résine 193 nm après un traitement plasma HBr et après un recuit à une température supérieure à sa température de déprotection thermique.

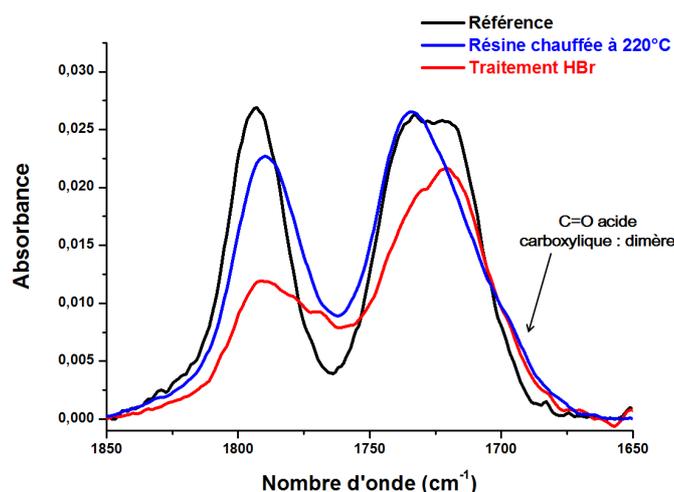


Figure V.11 : Comparaison des spectres FTIR de la résine (polymère A) après traitement HBr et après un recuit à 220°C

Après recuit, la résine est thermiquement déprotégée, ce qui entraîne la formation d'acide carboxylique. Sur les spectres FTIR présentés, on peut voir le comportement similaire de la résine déprotégée thermiquement et de la résine traitée par plasma. Ce résultat vient appuyer la seconde hypothèse attribuant le pic à 1760 cm^{-1} à des dimères d'acides et le pic à 1695 cm^{-1} à des acides libres.

La première hypothèse ne peut cependant pas être exclue par ces résultats. En effet on observe également après le traitement thermique la diminution du pic correspondant aux fonctions carbonyles du groupement lactone (1795 cm^{-1}), ce qui implique que ce groupement peut avoir été clivé de la chaîne. Ainsi on peut conclure que dans le cas d'une résine traitée par un plasma HBr, les deux phénomènes peuvent être présents et expliquer l'évolution des spectres FTIR observée.

Traitement Argon

On a pu voir d'après les analyses XPS que le traitement argon provoque des modifications similaires à la surface de la résine que le traitement HBr (perte des fonctions esters, diminution de l'oxygène, graphitisation), mais ces modifications sont nettement moins prononcées que pour ce dernier. L'argon étant chimiquement inerte, les modifications observées en surface peuvent notamment être attribuées au bombardement dû aux ions de faible énergie. Or cette action est limitée à une faible épaisseur, nous avons donc cherché à évaluer si un plasma d'argon pouvait également modifier la résine dans son volume de la même manière que l'HBr. Les résultats obtenus par ellipsométrie semblaient en effet indiquer une modification (cf. paragraphe V.2.1).

La figure V.12 présente l'évolution du spectre FTIR de la résine 193 nm pendant un traitement argon, pour la région correspondant aux liaisons C-H.

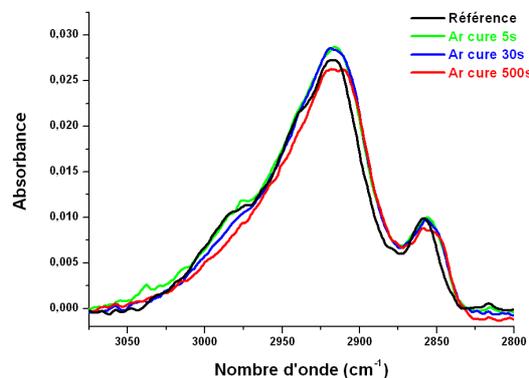


Figure V.12 : Evolutions des liaisons $-CH$ de la résine (polymère A) pendant un traitement plasma Ar

Bien que le plasma d'argon ne mette en jeu aucune composante chimique, on observe là encore une modification de la résine 193 nm dans son volume. Les modifications observées ici sont très similaires à celle obtenues après un plasma HBr. Le pic attribué au groupement protecteur de la résine (2988 cm^{-1}) est notamment modifié et diminue après traitement, indiquant une déprotection de la résine.

La figure V.13 présente l'évolution des spectres FTIR pour la zone correspondant aux fonctions carbonyles.

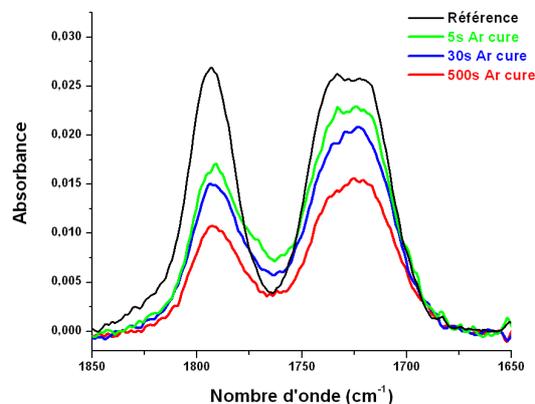


Figure V.13 : Evolution des liaisons $C=O$ de la résine (polymère A) pendant un traitement plasma Ar

Ici encore on remarque que le traitement argon agit de manière similaire au traitement HBr. Le pic correspondant au groupement lactone est toujours fortement diminué après plasma. Néanmoins, alors que dans le cas du traitement HBr ce pic disparaît après 100s d'exposition au plasma, ce n'est pas le cas pour l'argon même pour des temps très long comme ici 500s. Ce résultat indique que le traitement argon est moins efficace pour traiter le film de résine dans son intégralité. Il serait peut-être possible d'atteindre un résultat similaire au traitement HBr pour des temps encore plus long que ceux présentés ici.

- **Spectroscopie Raman**

Ces analyses FTIR ont été complétées par des mesures de spectroscopie Raman. Cette technique est basée sur l'effet Raman (phénomène de diffusion inélastique de la lumière). Elle met en jeu les états d'énergie vibrationnels et rotationnels des molécules mais contrairement à la technique FTIR qui est basée sur le changement du moment dipolaire d'une molécule, elle repose sur un changement de la polarisabilité. La spectroscopie Raman est ainsi un bon complément au FTIR car elle peut, selon la symétrie des molécules étudiées, détecter des modes impossibles à observer en FTIR.

La figure V.14 présente les spectres Raman de la résine après des traitements plasma HBr (30 et 100s) et Ar (100s).

On observe dans le cas du plasma HBr l'apparition de deux nouveaux pics sur le spectre Raman. Ces pics sont situés à 1330 et 1596 cm^{-1} et voient leur intensité augmenter avec le temps de traitement utilisé. On note également que dans le cas du plasma Ar ces pics n'apparaissent pas même après 100s de traitement.

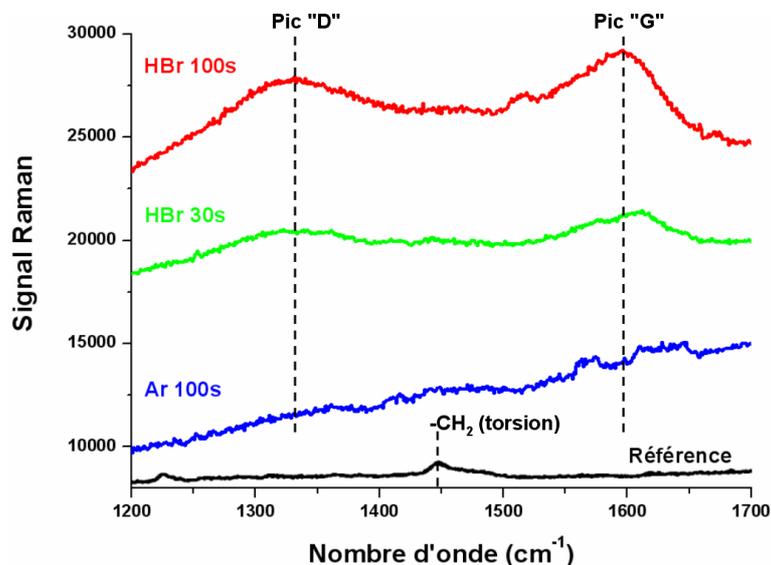


Figure V.14 : Spectres Raman de la résine (polymère A) après des traitements plasma HBr et AR

Les deux nouveaux pics observés à 1330 et 1596 cm^{-1} sont couramment répertoriés dans la littérature comme les pics D et G, particulièrement dans des études portant sur des matériaux tels que le carbone amorphe ou le graphite^{9,10,11,12}.

Le pic D (Figure V.15) correspond au mode de symétrie A_{1g} des atomes de carbone constituant des cycles à 6 éléments. On retrouve généralement ce pic sur le spectre du graphite dit "désordonné". Il n'apparaît pas sur le spectre du graphite pur.

Le pic G correspond au mode de vibration des liaisons C=C (carbone sp^2) dans le plan que l'on retrouve dans les composés aromatiques et les oléfines.

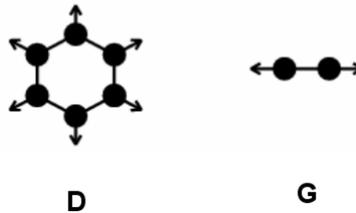


Figure V.15 : Modes de vibrations D et G observés en spectroscopie Raman

Ces analyses Raman confirment bien la formation d'insaturations (atomes de carbone hybridés sp^2) au sein de la résine après un traitement plasma. On notera néanmoins que même pour un traitement de 100s en argon, on n'observe pas l'apparition des pics D et G comme on le voit nettement dans le cas d'un plasma HBr.

Comme dans le cas de la spectroscopie FTIR, la spectroscopie Raman est une analyse en volume qui sonde l'intégralité du film de résine. Ainsi les doubles liaisons observées peuvent à la fois provenir de la couche de type graphite formée en surface et mise en évidence par XPS et ellipsométrie, mais également de doubles liaisons formées plus en profondeur dans le film de résine suite à l'action des UV. Néanmoins il apparaît difficile d'attribuer avec certitude les modifications mises en évidence à des doubles liaisons C=C autre que celles formées en surface de la résine.

• Modifications chimiques : Conclusions

Les analyses XPS, FTIR et Raman ont donc permis de mettre en évidence les différentes modifications engendrées au sein des résines 193 nm par les procédés de traitements plasma.

Dans un premier temps, l'XPS a révélé que la surface est modifiée de façon importante :

- Disparition presque instantanée des fonctions esters
- Diminution importante de la quantité d'oxygène
- Formation de doubles liaisons C=C (phénomène de graphitisation)

Dans un second temps, les mesures FTIR ont mis en évidence une modification de la résine dans son volume :

- Déprotection de la résine (diminution du pic correspondant au groupement protecteur)
- Diminution importante du pic correspondant au groupement lactone

- Apparition de deux nouveaux pics pouvant être attribués à la présence de groupement lactone libres dans le film, ou à la présence d'acides carboxyliques libres ou sous forme de dimères (par liaisons hydrogènes)

L'analyse XPS ne permet de sonder qu'une partie limitée du film de résine (de l'ordre de 10 nm). Si on compare les résultats obtenus sur la surface avec ceux obtenus en sondant l'intégralité du film de résine par FTIR, on s'aperçoit que l'on peut dégager deux comportements distincts de la résine selon que l'on se place en surface ou plus en profondeur. Par exemple l'XPS montre une disparition complète des fonctions esters (et donc la perte des groupements latéraux), ce qui n'est pas le cas par FTIR. De plus les spectres FTIR ne montrent pas d'apparition de liaisons C=C comme on l'observe par XPS, ce qui pourrait s'expliquer par le fait que le phénomène de graphitisation est limité à une fine couche en surface du film de résine.

Néanmoins la spectroscopie Raman, qui sonde l'intégralité du film de résine, a montré la présence de deux pics (D et G) caractéristiques de matériaux comme le carbone amorphe. Ainsi il n'est pas exclu que des doubles liaisons C=C se soient formées en profondeur dans le film de résine. Certains modes de vibrations indétectables au FTIR expliqueraient l'absence de signal correspondant à ces structures sur les spectres infrarouge.

La combinaison des mesures ellipsométriques et des techniques d'analyse chimiques nous ont donc permis de mettre en évidence l'impact des traitements plasma HBr et Ar sur une résine 193 nm (un polymère modèle dans notre cas, le polymère A) et de conclure sur l'état du film de résine après traitement. Ainsi, il a été montré que la résine était modifiée à la fois en surface et en volume.

Pour les deux chimies de plasma étudiées, il se crée en surface de la résine (~10 nm) une fine couche d'un matériau proche du carbone amorphe, et plus précisément du graphite (présence importante d'atomes de carbone hybridés sp²).

Le volume du film est également modifié, mais la nature de la résine sous cette couche de type graphite est différente, et se rapproche plus de la résine non exposée. Néanmoins, les spectres FTIR montrent une dégradation importante des liaisons esters du polymère.

Ainsi, même avec un plasma comme l'argon qui est exclusivement physique, la chimie de la résine est modifiée, et ces modifications sont similaires à celle d'un plasma HBr.

Un point commun à tous les plasmas étant les émissions dans l'UV, la deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude de l'influence des émissions UV des plasmas, afin de déterminer si ces UV sont responsables des modifications observées, et si l'on peut mettre en évidence leur action par rapport à celle du bombardement ionique.

V.3 Influence des émissions UV du plasma sur les résines 193 nm

V.3.1 Emission des plasmas HBr et Ar

Comme il a été présenté dans le chapitre III de ce manuscrit, les plasmas peuvent émettre un rayonnement lumineux sur une gamme de longueur d'onde étendue. Ce phénomène est dû à la désexcitation radiative des espèces présentes dans le plasma.

De manière générale, les radiations électromagnétiques correspondant aux UV profonds ($\lambda < 200$ nm) mettent en jeu des photons dont l'énergie est au moins deux fois supérieure à l'énergie nécessaire pour casser des liaisons covalentes¹³. De plus, les polymères organiques présentent généralement une bande d'absorbance importante en dessous de $\lambda = 160$ nm¹⁴. Ceci est dû à l'excitation dissociative des liaisons carbone-hydrogène et carbone-carbone simples (liaisons σ).

Plusieurs auteurs ont présenté les spectres d'émissions des plasmas^{15,16,17}, principalement pour des applications de traitements de surface des polymères (amélioration de l'adhérence ou de la mouillabilité par exemple).

Dans le cas du plasma HBr, l'atome d'hydrogène semble jouer une part importante dans l'émission UV. En effet, on observe généralement dans les plasmas d'hydrogène la présence d'une forte bande d'émission dans les UV profonds. Cette émission est due à la raie de résonance α de Lyman (Ly α) à 121.5 nm, généralement très intense¹⁸, et également aux bandes de Lyman et Werner¹⁵. Les émissions dues au brome sont moins référencées dans la littérature. Néanmoins cet élément présente des raies de résonance assez intenses dans la gamme de longueur d'onde 149-163 nm¹⁹.

Dans le cas du plasma Ar, une grande partie des émissions dans l'UV profond peuvent provenir de la présence d'impuretés qui émettent par transferts d'énergie de la part des Ar* métastables¹⁵. De plus, on peut observer des raies d'émissions assez intense à 92 et 93 nm d'une part (Ar II), et à 104.8 nm et 106.7 nm d'autre part^{20,21}.

On peut trouver dans la littérature des exemples de spectres d'émission de plasmas industriels. La figure V.16 présente un exemple d'émission dans l'UV d'un plasma d'hydrogène et d'un plasma d'argon.

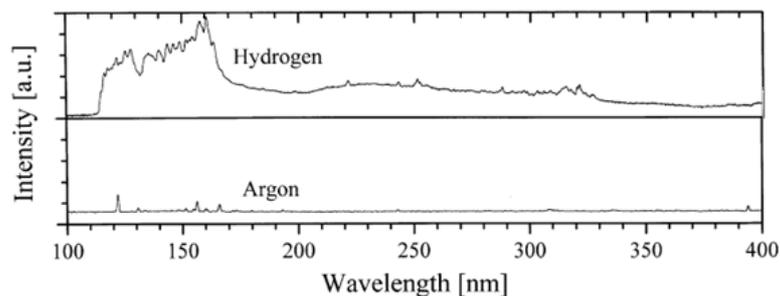


Figure V.16. : Exemples d'émission UV de plasmas hydrogène et argon¹⁵

V.3.2 Protocole expérimental

Afin de décorrélérer le rôle des UV de celui des espèces réactives du plasma, il est nécessaire de pouvoir isoler la résine des neutres réactifs et des ions. Dans ce but, des fenêtres circulaires ont été appliquées sur la surface de la résine. Ainsi, la résine située sous les fenêtres ne subit l'action que des UV transmis par le matériau comme par exemple dans le cas de fenêtres MgF_2 et Al_2O_3 , comme schématisé sur la figure V.17.

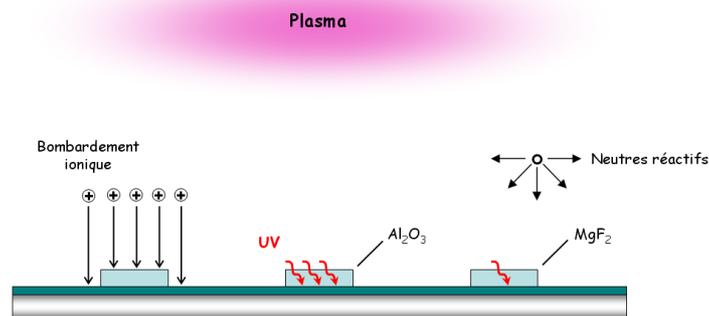


Figure V.17 : Principe de l'utilisation de fenêtres pour dissocier le rôle des UV de celui des espèces du plasma

Afin d'observer un éventuel impact de la longueur d'onde d'émission, plusieurs fenêtres de matériaux différents ont été utilisées : MgF_2 , CaF_2 , Al_2O_3 et un verre. Ces matériaux présentent différentes longueurs d'onde de coupure (λ_c) dans l'UV :

- MgF_2 : $\lambda_c = 120$ nm
- CaF_2 : $\lambda_c = 130$ nm
- Al_2O_3 : $\lambda_c = 180$ nm
- Verre : $\lambda_c = 300$ nm

V.3.3 Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les analyses infrarouge ont été réalisées sous les zones couvertes par les fenêtres afin d'observer une éventuelle influence des émissions UV sur les modifications observées précédemment.

La figure V.18 présente l'évolution du spectre infrarouge pour les différentes gammes de longueur d'onde mises en jeu, pour la zone du spectre correspondant aux liaisons C-H, après un traitement par plasma HBr.

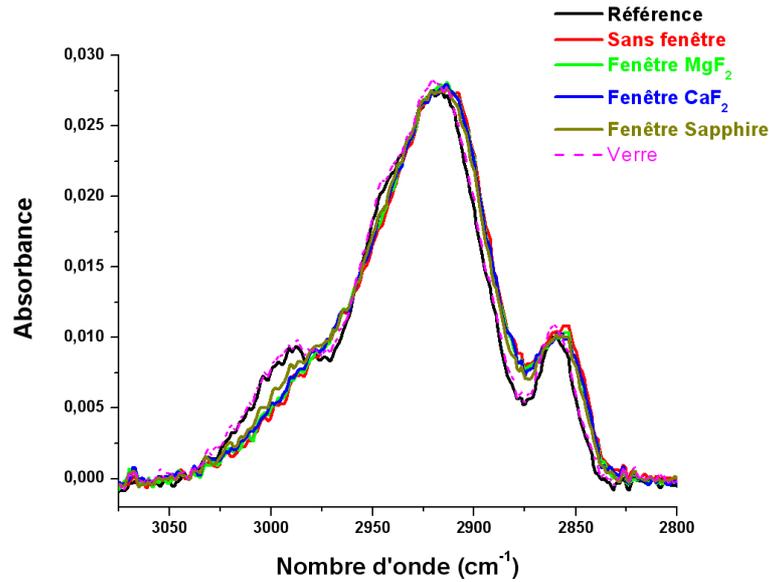


Figure V.18 : Influence des émissions UV du plasma HBr sur les fonctions C-H de la résine

On voit donc ici une première mise en évidence de l'influence des émissions UV du plasma. Le groupement protecteur est dégradé sous les fenêtres MgF_2 , CaF_2 et Al_2O_3 de la même manière que pour la résine exposée à la totalité du plasma. De plus il semble apparaître une dépendance de la diminution de l'absorbance avec la longueur d'onde de coupure des fenêtres. Dans le cas du saphir (Al_2O_3) qui transmet les UV de longueurs d'onde supérieures à 180 nm, le pic diminue légèrement moins que dans le cas des fenêtres MgF_2 et CaF_2 , qui transmettent des longueurs d'onde plus faibles. Enfin on peut voir que lorsque les UV de longueurs d'onde inférieures à 300 nm sont coupés (fenêtre Verre), aucun changement n'apparaît sur le spectre FTIR.

Pour confirmer cette première observation, la figure V.19 présente l'évolution du spectre infrarouge pour la zone correspondant aux fonctions carbonyles dont on a pu voir qu'elles étaient particulièrement dégradées par le plasma.

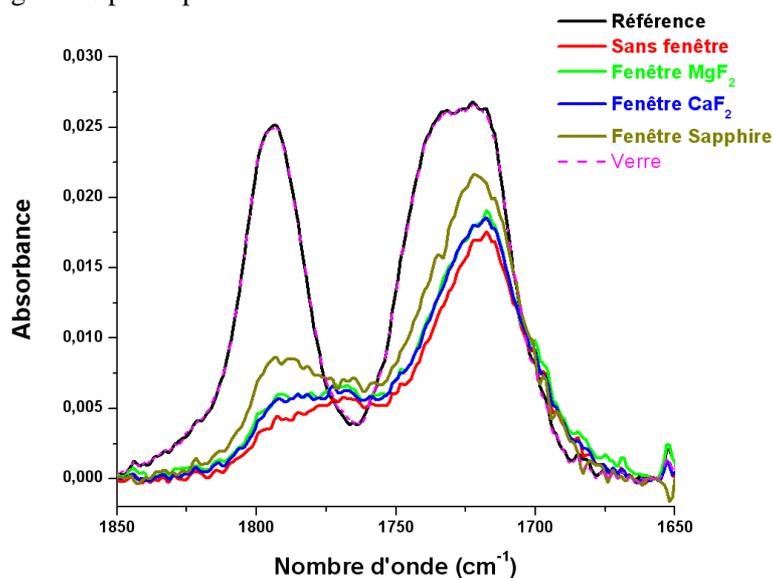


Figure V.19 : Influence des émissions UV du plasma HBr sur les fonctions C=O de la résine

Le rôle des UV dans les modifications de la résine est ici clairement mis en évidence. Dans le cas où les longueurs d'ondes les plus faibles sont transmises à la résine (fenêtre MgF_2 et CaF_2) les modifications du spectre FTIR sont presque identiques à celle de la résine exposée au plasma sans fenêtre. La modification plus faible du spectre FTIR lorsque les UV sont coupés à des longueurs d'onde plus grande est ici encore plus nette que dans le cas des liaisons C-H (fenêtre Al_2O_3). De même dans le cas de la fenêtre en verre, lorsque seuls les UV de longueur d'onde supérieur à 300 nm sont transmis, la résine ne subit aucune modification dans son volume.

Ces résultats indiquent donc que dans le cas d'un plasma HBr, les émissions UV de longueurs d'onde inférieures à 300 nm sont la cause des modifications chimiques observées par FTIR au sein de la résine. De plus, on peut observer que dans le cas des fenêtres MgF_2 et CaF_2 , les modifications chimiques de la résine sont très proches de la résine ayant été exposée au plasma sans fenêtre. Ainsi on peut conclure que les rayonnements UV responsables des modifications chimiques des résines ont des longueurs d'onde comprises entre 130 et 300 nm dans le cas d'un plasma HBr.

Nous avons pu observer précédemment qu'un plasma d'argon modifiait la résine de façon similaire au plasma HBr, mais dans des proportions moins importantes. Or comme il est expliqué au paragraphe V.2.1, les émissions UV d'un plasma d'argon se situent vers des longueurs d'onde de 90-100 nm. Ces émissions UV sont donc intégralement bloquées par les différentes fenêtres utilisées au cours de cette étude.

La figure V.20 présente l'évolution du spectre infrarouge de la résine après un plasma Ar, en fonction des différentes fenêtres utilisées.

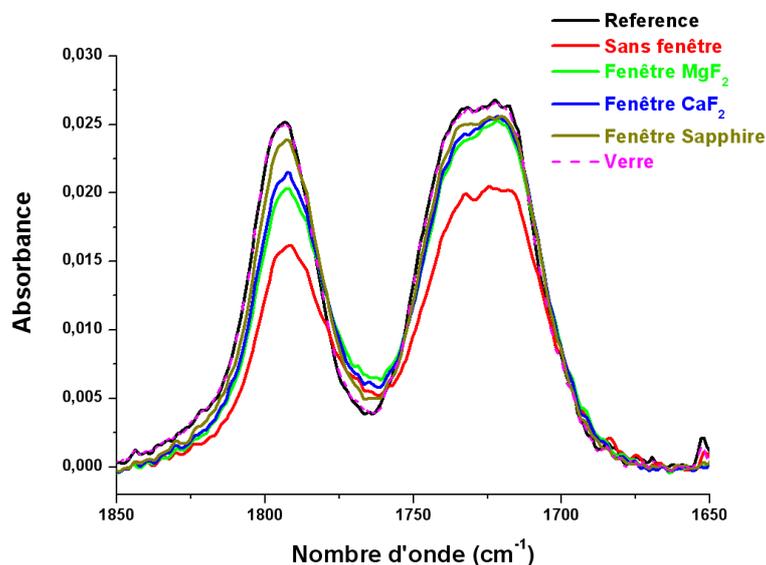


Figure V.20 : Influence des émissions UV du plasma Ar sur les fonctions C=O de la résine

Ainsi bien que les matériaux utilisés ne transmettent pas les émissions UV connues d'un plasma d'argon, on voit que la résine subit des modifications sous les fenêtres. Cela signifie que des longueurs d'ondes comprises entre 130 et 300 nm ont été générées dans le plasma. Comme on l'a évoqué précédemment, ce phénomène peut être expliqué par la présence d'impuretés dans le plasma¹⁵.

On sait maintenant que les modifications observées dans le film de résine par FTIR sont intégralement dues aux émissions UV des plasmas HBr et Ar. On a pu voir que le plasma HBr émettait fortement dans une gamme de longueur d'onde comprise entre 130 et 300 nm. De plus nous avons vu que les modifications observées après un plasma d'argon peuvent être liées à la fois aux émissions connues d'un tel plasma (90-100 nm) mais également à des émissions supplémentaires à des longueurs d'onde plus importantes dues aux impuretés telles que l'hydrogène ou l'oxygène.

Les modifications du polymère de la résine différentes observées avec les deux plasmas peuvent ainsi être expliquées par les différences d'émissions dans l'UV. L'analyse de la résine par ellipsométrie dans le chapitre III de ce manuscrit nous a permis d'établir l'évolution de son coefficient d'extinction (k) en fonction de la longueur d'onde. Dans le cas du plasma d'argon dont les émissions se font principalement à des longueurs d'onde de 90-100 nm, le coefficient d'extinction de la résine est plus important que pour les émissions d'un plasma HBr. Ainsi les émissions UV d'un plasma HBr peuvent pénétrer plus profondément dans le film de résine que dans le cas d'un plasma Ar ce qui explique que pour un temps de traitement identique, le plasma HBr modifie le film de résine sur une épaisseur plus importante.

V.3.4 Ellipsométrie spectroscopique

Le film de résine contenu sous les fenêtres a été analysé par ellipsométrie afin d'étudier la structure du film et la comparer avec les résultats obtenus sur la résine libre.

L'analyse montre que lorsque la résine n'est soumise qu'à l'action des UV du plasma, le film ne peut plus être modélisé par une structure en deux couches.

La comparaison des paramètres I_s et I_c est présentée sur la figure V.21 dans le cas des plasmas HBr et Ar, pour la résine exposée à travers une fenêtre de MgF_2 , et avec un modèle mono-couche.

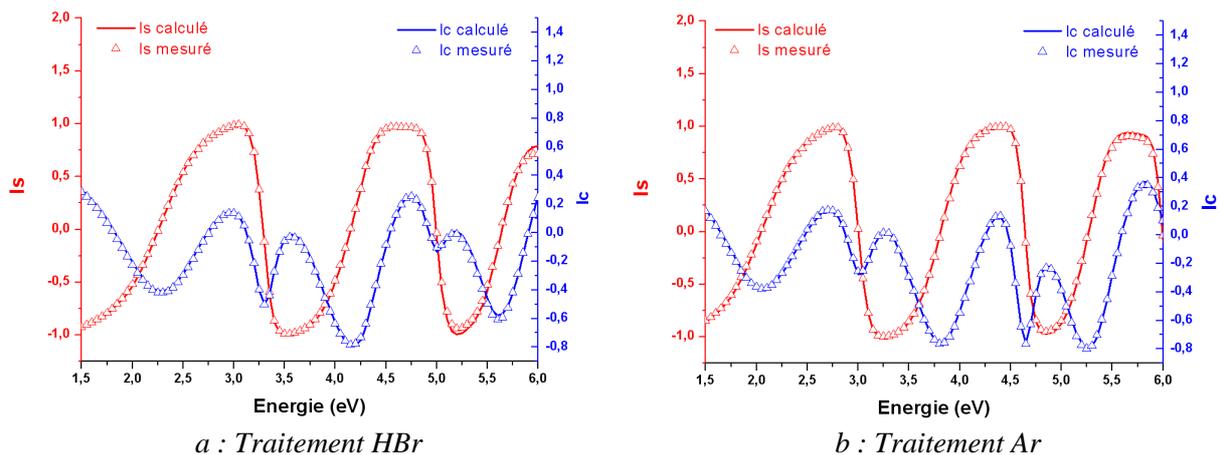


Figure V.21 : Comparaison des données ellipsométriques mesurées et calculées après traitement HBr (a) et Ar (b) pour une résine exposée au travers d'une fenêtre MgF_2

La comparaison des tracés des paramètres I_s et I_c issus des mesures ellipsométriques et du traitement mathématique basé sur un modèle mono-couche montre une excellente concordance. Cela

nous confirme bien que dans le cas de la résine soumise exclusivement aux émissions UV du plasma, on ne retrouve pas la structure observée précédemment sans les fenêtres, lorsqu'une couche superficielle avait pu être mise en évidence.

Il semble donc que la formation de la couche de type graphite pendant un traitement HBr ou Ar ne puisse se faire sans la présence du bombardement ionique de faible énergie. Afin de confirmer cette hypothèse, la figure V.22 présente les courbes de dispersion de la couche de résine modélisée après un traitement HBr sous une fenêtre MgF_2 , une fenêtre Al_2O_3 et la comparaison avec les courbes obtenues pour la couche inférieure lorsque la résine est exposée à l'intégralité du plasma.

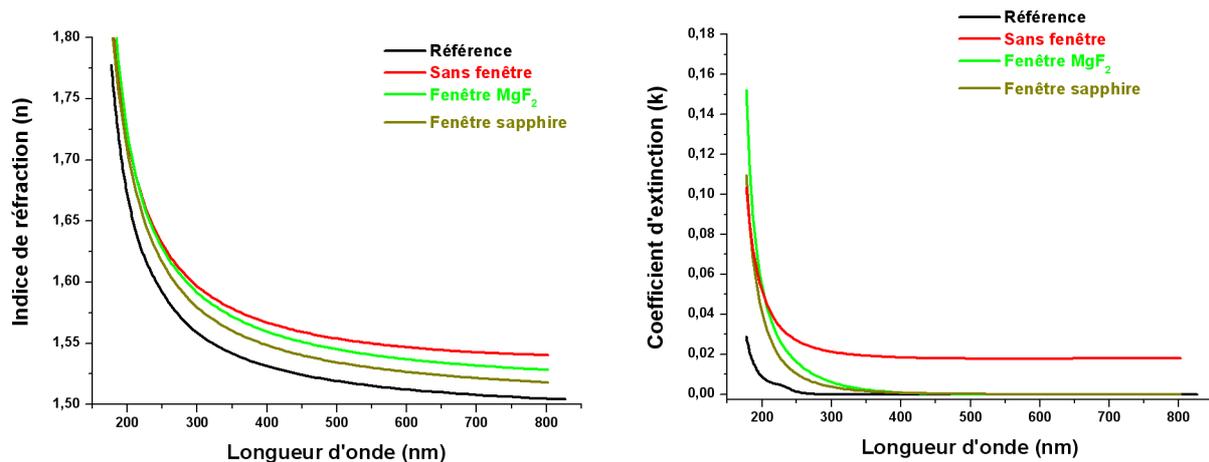


Figure V.22 : Comparaison des courbes de dispersion de la résine exposée aux UV du plasma HBr et des courbes de la résine exposées à l'intégralité du plasma

Ces courbes de dispersion confirment bien que sous l'action des UV seuls du plasma, le traitement HBr n'entraîne pas la formation de couche de type graphite en surface de la résine. On peut voir également que la résine après exposition aux UV du plasma se situe dans un état intermédiaire entre la résine de référence (non exposée à un plasma) et la résine située sous la couche graphite après un traitement plasma. De plus on peut voir que l'évolution des modifications en fonction des longueurs d'onde de coupure des fenêtres MgF_2 et Al_2O_3 observées par FTIR se retrouve dans les courbes de dispersion : la courbe de dispersion de la résine exposée sous une fenêtre de Al_2O_3 est plus proche de la résine non exposée que la résine exposée sous une fenêtre de MgF_2 qui elle se rapproche de la résine exposée librement au plasma.

Les mêmes mesures ont été réalisées dans le cas d'un plasma d'argon et les courbes de dispersion sont présentées sur la figure V.23 :

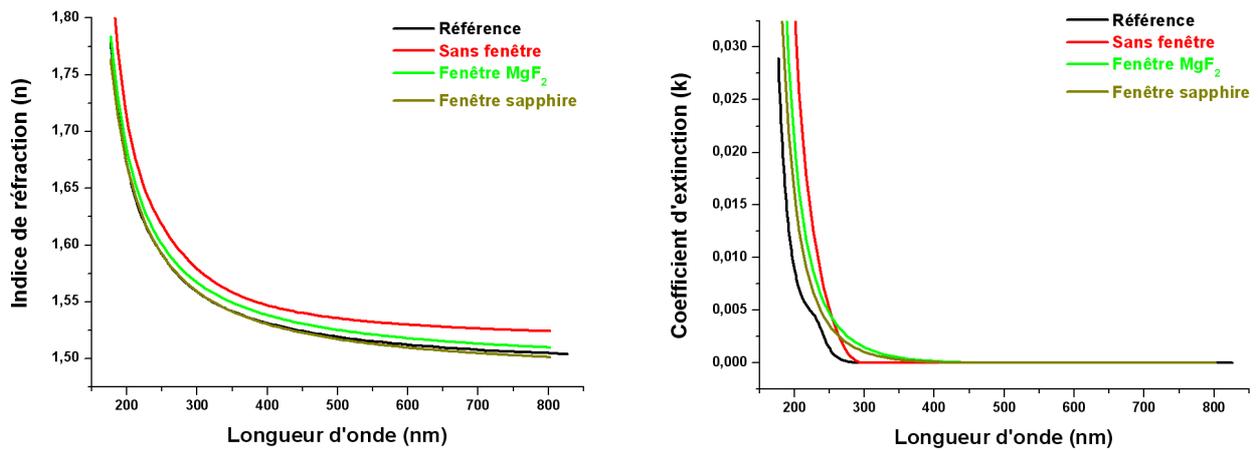


Figure V.23 : Comparaison des courbes de dispersion de la résine exposée aux UV du plasma Ar et des courbes de la résine exposées à l'intégralité du plasma

De la même manière que le plasma HBr, la résine exposée uniquement aux émissions UV d'un plasma d'argon ne présente pas de couche de type graphite. On remarque une évolution très similaire à celle observée en FTIR en fonction des longueurs d'onde transmises par les fenêtres MgF_2 et Al_2O_3 .

Enfin, on a pu observer au paragraphe V.2.2 de ce manuscrit que lorsqu'une résine est exposée à un traitement par plasma HBr ou Ar, l'épaisseur du film diminue de façon significative. Cette diminution est également plus prononcée dans le cas du plasma HBr. Le tableau suivant regroupe les mesures d'épaisseurs réalisées après traitement plasma pour la résine située sous les fenêtres.

	Résine non exposée	Fenêtre MgF_2	Fenêtre CaF_2	Fenêtre Al_2O_3	Fenêtre verre
Plasma HBr	266 nm	223 nm	225 nm	233 nm	264 nm
Plasma Ar	266 nm	252 nm	254 nm	260 nm	265 nm

Tableau V.4 : Mesures d'épaisseurs du film de résine avant traitement plasma et après exposition à travers différentes fenêtres

Ainsi on voit que l'épaisseur du film de résine diminue significativement sous les fenêtres MgF_2 , CaF_2 et Al_2O_3 , pour les deux plasmas utilisés. Cette observation est cohérente avec le fait que l'on attribue la perte d'épaisseur du film à la perte des groupements latéraux du polymère comme le groupement lactone. Ces groupements sont sensibles à l'action des UV et leur séparation de la chaîne principale entraîne une compaction du film de résine.

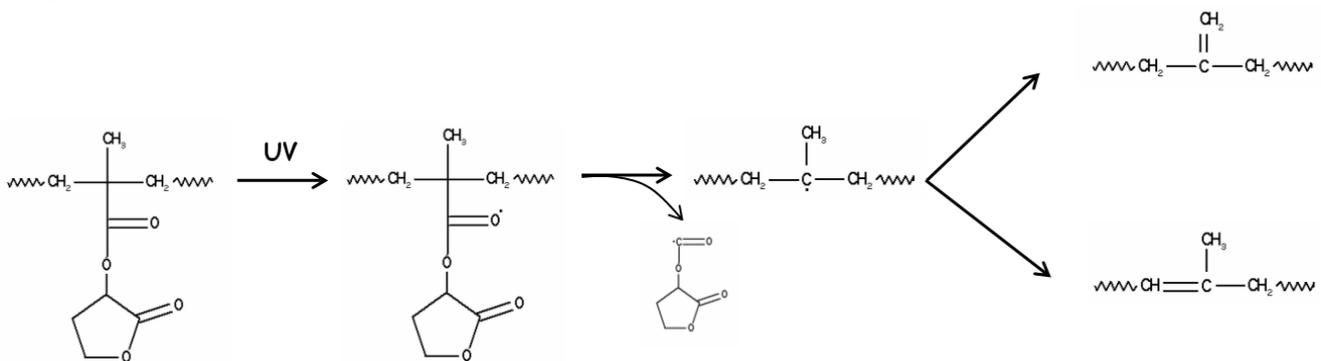
De plus on peut de nouveau voir que l'évolution de l'épaisseur en fonction des longueurs d'onde transmises est parfaitement cohérente avec les résultats observés en FTIR. Plus les UV de longueur d'onde les plus faibles sont transmis (fenêtres MgF_2 et CaF_2) plus la diminution de l'épaisseur du film est importante. Cela est cohérent avec le fait qu'une quantité plus importante de groupement lactone par exemple est séparée du polymère sous ces fenêtres.

V.3.5 Influence des UV : conclusions

Cette partie nous a permis de mettre en évidence le rôle des émissions UV du plasma dans les modifications physico-chimiques observées au sein de la résine après un traitement plasma.

Les analyses FTIR ont montré notamment que la dégradation des liaisons carbonyles des résines 193 nm exposées à des plasmas HBr et Ar est entièrement due aux émissions UV dont les longueurs d'onde sont comprises entre 130 et 300 nm. Ce résultat est parfaitement cohérent avec le fait que les liaisons C=O et C-O-C des fonctions esters absorbent dans la gamme de longueur d'onde 175-200 nm. La dégradation plus importante de ces groupements pendant un plasma HBr implique une émission importante d'un tel plasma dans cette gamme de longueur d'onde. De plus, les différences observées entre les spectres FTIR de la résine exposée aux plasmas HBr et Ar peuvent s'expliquer par une profondeur de pénétration plus importante des UV dans le cas d'un plasma HBr.

Les mesures ellipsométriques ont permis de démontrer que la seule présence des UV du plasma ne suffit pas à observer la formation d'une couche de type graphite en surface. Néanmoins on peut supposer que l'action des UV est nécessaire, et que l'on assiste à un phénomène de synergie entre les UV et le bombardement ionique de faible énergie. Cette hypothèse est également appuyée par d'autres auteurs²². En effet, les rayonnements UV sont connus pour entraîner la formation de doubles liaisons C=C au sein des polymères. Ainsi des études sur du PMMA²³ ont pu montrer que les rayonnements UV entraînent principalement une perte des groupement esters ainsi que la formation de doubles liaisons C=C, les deux phénomènes étant relativement aussi importants. On peut également avoir des ruptures de la chaîne principale mais dans une proportion nettement moins significative. Ces phénomènes pourraient alors expliquer la présence d'atomes de carbone hybridés sp² observés dans le film de résine par les analyses Raman. On peut ainsi, en s'appuyant sur les mécanismes connus pour le PMMA, extrapoler le mécanisme de dégradation des fonctions esters de la résine par les UV du plasma (figure V.24)



FigV.24 : Mécanisme de formation des liaisons C=C sous l'action des UV

Ainsi de tels mécanismes peuvent expliquer la dégradation des fonctions esters observées au sein de la résine pendant un traitement plasma. De plus ces dégradations peuvent entraîner la formation des liaisons C=C observées par Raman après un plasma HBr. Néanmoins on note que dans le cas d'un plasma d'argon, aucun carbone de type sp² n'a pu être observé au sein du film bien que l'action des UV d'un tel plasma ait pu être vérifié par FTIR. On peut alors émettre l'hypothèse selon laquelle dans le cas du plasma HBr, la diffusion d'hydrogène au sein du film participe à la création des

doubles liaisons C=C selon un mécanisme alternatif à celui proposé précédemment. Cette hypothèse pourrait alors expliquer l'absence de doubles liaisons C=C au sein du film après un plasma d'argon.

Enfin pour compléter les résultats obtenus jusqu'ici, les effets des traitements plasma sur les résines 193 nm ont été étudiés par analyse thermique.

V.4 Modification des propriétés thermiques de la résine

La figure V.25 présente la superposition des thermogrammes TGA de la résine avant et après traitement HBr et Ar.

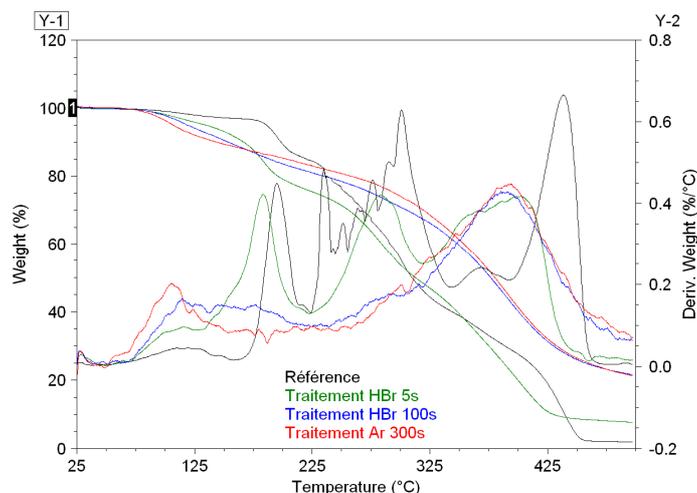


Figure V.25 : Evolution du thermogramme TGA après un traitement HBr

Le signal TGA est rapidement modifié après plasma, et de manière importante. Après seulement 5s de traitement, le premier pic de perte de masse est décalé vers des températures plus basses (de 194°C à 183°C). De plus les pics de perte de masse suivants disparaissent au fil du temps, et la dégradation finale du polymère se fait à plus basse température.

Au fur et à mesure que les pics de perte de masse de la résine de référence disparaissent, on peut voir un nouveau pic de perte de masse apparaître vers 120 °C. On peut donc supposer que ce pic est dû à la perte de groupements qui ont été clivés de la chaîne pendant le plasma et qui sont restés confinés dans le film. Ces groupements étant libres dans le film, ils sont dégazés du film plus tôt ce qui explique l'apparition de ce pic dont l'intensité augmente avec le temps de traitement, ce qui est cohérent avec la perte progressive des groupements observés par FTIR.

Les signaux TGA de la résine après des traitements HBr et Ar sont comparés sur la figure V.26.

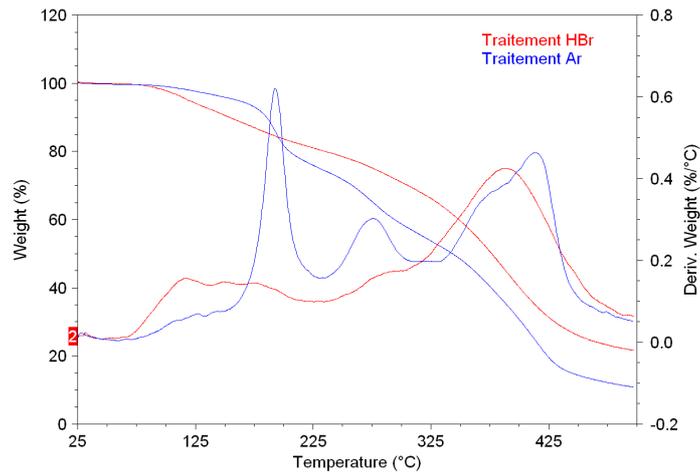


Figure V.26 : Comparaison des thermogrammes TGA de la résine après traitement HBr et Ar (30s)

On voit donc que contrairement au traitement HBr, le plasma d'argon ne fait pas disparaître tous les pics de perte de masse. Là encore on peut faire un rapprochement avec les analyses FTIR qui ont montré que même pour des temps très longs, le plasma Ar modifie moins la résine que le plasma HBr.

Afin de confirmer l'interprétation de l'évolution des thermogrammes TGA, on utilise la DSC pour observer des éventuelles variations de la température de déprotection. On note que dans tous les cas, après un traitement plasma HBr et Ar, la DSC ne détecte plus la température de transition vitreuse de la résine. Ce phénomène apparaît dès les premières secondes de procédé.

La figure V.27 présente la superposition des thermogrammes DSC de la résine de référence et de la résine après traitement HBr et Ar, pour 100s de procédé.

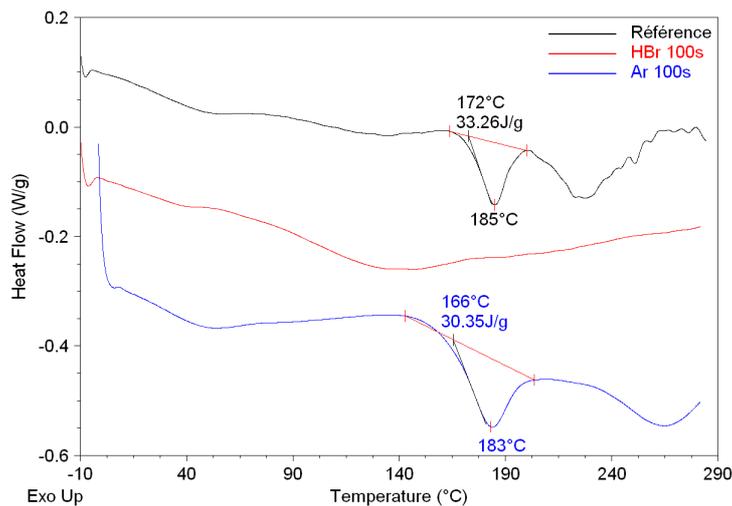


Figure V.27 : Comparaison des thermogrammes DSC de la résine 193 nm avant et après traitement HBr et Ar (30s)

On confirme donc par DSC la très nette différence entre les deux traitements plasma utilisés. Dans le cas du traitement HBr, le pic de déprotection thermique de la résine a complètement disparu.

Cette observation est cohérente avec l'analyse TGA qui montre également la disparition du pic de déprotection après plasma. Cela confirme la déprotection de la résine pendant le plasma, et cela confirme également que le pic qui apparaît aux basses températures en TGA est dû au dégazage des groupements préalablement clivés de la chaîne pendant le plasma.

Dans le cas du traitement Ar, on voit une faible évolution du pic de déprotection de la résine. La température de début de déprotection est plus basse que pour la référence (166°C contre 172°C) et si on regarde la valeur de l'enthalpie de réaction on obtient une valeur de 30.4 J/g après plasma contre 33.3 J/g pour la résine de référence. Cela indique que la quantité de groupement qui subit la déprotection après plasma Ar est légèrement inférieure. Cela confirme donc que le traitement Ar peut déprotéger partiellement la résine, mais en proportion très inférieure au traitement HBr.

La température de transition vitreuse étant indétectable après plasma par DSC, la technique DMA a été utilisée. La figure V.28 présente l'évolution du thermogramme DMA pour différents temps de traitement, dans le cas d'un plasma HBr.

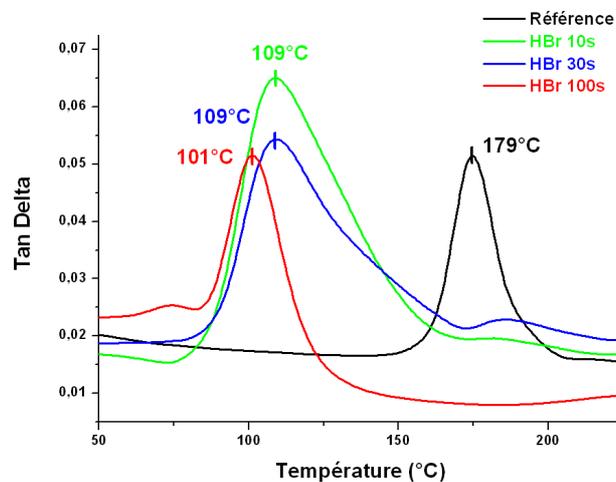


Figure V.28 : Evolution de la température de transition vitreuse d'une résine 193 nm pendant un traitement HBr

Contrairement à la DSC, on détecte ici bien une T_g après plasma. On remarque que dès les premières secondes de procédé la T_g diminue de manière très importante. Après seulement 10s de plasma on observe le pic de Tan (Delta) à 109°C contre 179°C pour la résine de référence. Cette diminution brusque de T_g pourrait s'expliquer par les modifications importantes subies par la résine, et ce même pour des temps de plasma très courts comme on a pu l'observer par FTIR ou par XPS. Nous avons notamment montré que des groupements de la chaîne polymère pouvaient être clivés par le plasma et ensuite rester partiellement confinés dans le film de résine. De tels groupements libres peuvent agir comme des plastifiants pour la résine et expliquer ainsi la diminution de la T_g . Cette hypothèse est également soutenue par d'autres auteurs, bien qu'ils ne présentent aucune mesure de T_g .

Néanmoins on peut également remarquer qu'on ne peut pas dégager une réelle variation de la T_g en fonction du temps de plasma. La valeur atteinte dès les premières secondes de traitement n'évolue guère par la suite, même pour des temps très longs. Or si cette baisse de T_g est due à la séparation des groupements de la chaîne, on aurait pu s'attendre à une diminution progressive de la température de transition vitreuse ce qui n'est pas le cas ici. Nous n'avons pas pu établir de concordance entre la diminution progressive des pics d'absorbance en FTIR et l'évolution de la T_g .

Les mêmes mesures ont été réalisées dans le cas d'un traitement Ar. Sur la figure V.29 on compare les thermogrammes DMA d'un traitement HBr et d'un traitement Ar.

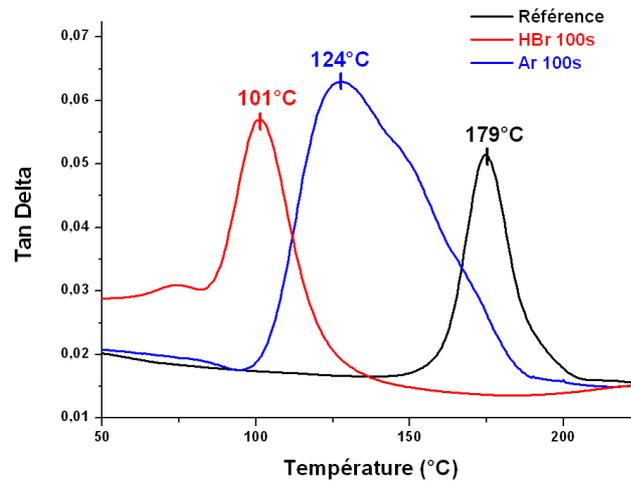


Figure V.29 : Comparaison des thermogrammes DMA d'une résine

On voit donc que pour un même temps de plasma, le traitement Ar entraîne également une baisse importante de la T_g du film de résine (124°C contre 179°C pour la résine de référence). Cette baisse de température est néanmoins moins prononcée que dans le cas du traitement HBr. Cette observation est cohérente avec le fait que le plasma argon modifie moins la résine comme nous avons pu le montrer précédemment. Ce phénomène apparaît également dès les premières secondes de traitement avec le plasma argon, et reste stable même pour des temps de plasma très long ($T_g = 126^\circ\text{C}$ après 500s).

La structure en bicouche du film de résine mise en évidence après traitement plasma pourrait être responsable du comportement de la T_g du film qui ne varie pas avec le temps de traitement. En effet on observe que la T_g diminue dès les premières secondes de plasma, de la même manière que la surface est modifiée chimiquement très rapidement comme l'ont montré les analyses XPS. On peut notamment corréler la brusque chute de T_g avec la disparition presque instantanée des fonctions esters en surface.

A. Ando et al.² ont estimé la température de transition vitreuse d'une résine 193 nm après traitement plasma. Leurs calculs prévoient une baisse de T_g d'environ 15°C, ce qui est nettement inférieur à l'évolution que nous avons pu observer. Ils attribuent ce phénomène uniquement à la présence de lactone libre dans le film de résine.

H. Kawahira et al.¹ ont également étudié les effets d'un traitement HBr sur les propriétés thermomécaniques du film de résine. Avec la technique de la micro-TA, ils ont mesuré la température de ramollissement de la résine après un traitement HBr. Ils observent une baisse significative de température (de 228°C à 174°C) et là encore ils attribuent ce phénomène à la plastification du film par les groupements lactone mais n'ont pas étudié l'évolution de la température de ramollissement avec le temps de traitement.

Ces deux études confirment donc en partie les résultats obtenus ici en DMA. Néanmoins il semble dans notre cas difficile d'attribuer la baisse de T_g au seul phénomène de plastification par les

lactones libres. On peut émettre l'hypothèse que la modification rapide en surface de la résine est responsable des mesures obtenues en DMA.

V.5 Conclusions du chapitre V

Dans ce chapitre, nous avons étudié en détails deux traitements plasma destinés à renforcer les résines 193 nm vis-à-vis des étapes de gravure.

Dans un premier temps nous avons pu mettre en évidence par ellipsométrie que la résine après traitement plasma comportait une fine couche en surface (~10 nm) essentiellement composée d'un matériau de type carbone amorphe. Le reste du film de résine est également modifié par le plasma.

Les analyses XPS de la surface nous ont permis de mettre en évidence un phénomène de réticulation du polymère, accompagné d'une diminution importante de la quantité d'atomes d'oxygène. Nous avons en outre pu voir que ce phénomène était plus prononcé dans le cas du plasma HBr. Ce phénomène est attribué au bombardement ionique de faible énergie, probablement associé aux rôles des UV (synergie).

Dans un second temps les analyses infra-rouge ont révélé qu'en plus de cette transformation en surface, la résine est également fortement modifiée par le plasma dans son volume. On a notamment pu observer que les groupements latéraux de la chaîne polymère peuvent être clivés pendant le traitement plasma par dégradation des fonctions esters. Le groupement lactone est le plus touché par le plasma.

Aux vues de ces résultats et des modifications en profondeur de la résine même dans le cas du plasma d'argon, nous avons cherché à identifier les origines de ces modifications. L'hypothèse formulée était que les UV émis par le plasma jouait un rôle important. Nous avons donc cherché à isoler l'action des UV des autres espèces du plasma (neutres, ions). Grâce à l'utilisation de fenêtres permettant de filtrer les UV, nous avons pu montrer que ces rayonnements étaient intégralement responsables des modifications observées en profondeur dans le film de résine. De plus nous avons montré que les UV seuls ne permettaient pas la formation de la couche de type graphite en surface de la résine.

Ainsi ce chapitre a permis dans un premier temps de mettre en évidence l'action des traitements plasma sur les résines 193 nm, et dans un second temps d'expliquer l'origine des modifications observées.

Le dernier chapitre de ce manuscrit sera consacré à l'application de ces traitements plasma afin d'une part d'évaluer la résistance à la gravure des résines après traitement, et d'autre part d'observer l'impact de ces procédés sur des motifs de résine générés par photolithographie.

Bibliographie du chapitre V

1 P. Van Zant,

"Microchip fabrication : A Practical Guide to Semiconductor Processing"
McGraw-Hill Professional, Ch. 9, p. 252 (2004)

2 L. F. Thompson, C. Grant Willson, M. J. Bowden,

"Introduction to Microlithography",
ACS, Second Edition, Ch. 4, 1994

3 H. Kawahira et al.,

"Changes of Chemical Nature of Photoresists Induced by Various Plasma Treatments and Their Impact on LWR"
Proc. SPIE, vol. 6153, 19 (2006)

4 A. Ando et al.,

"Improvement in gate LWR with plasma curing of ArF photoresists"
Thin Solid Films 515, 4928 (2007)

5 M-C Kim, D. Shamiryan, Y. Jung, W. Boullart, C-J Kang et H-K Cho,

"Effects of various plasma pretreatments on 193 nm photoresist and linewidth roughness after etching"
J. Vac. Sci. Technol. B 24 (6), 2645 (2006)

6 A. P. Mahorowala, K-J Chen, R. Sooriyakumaran, A. Clancy, D. Muethy et S. Rasgon,

"Line edge roughness reduction by plasma curing photoresists"
Proc. SPIE, vol. 5753, 380 (2005)

7 D. Nest et al.,

"Synergistic effects of vacuum ultraviolet radiation, ion bombardment, and heating in 193 nm photoresist roughening and degradation"
Appl. Phys. Lett. 92, 153113 (2008)

8 J. Y. Lee, P. C. Painter et M. M. Coleman,

"Hydrogen Bonding in Polymer Blends. 3. Blends Involving Polymers Containing Methacrylic Acid and Ether Groups"
Macromolecules 21, 346-354 (1988)

9 S. Kang, B. D. Vogt, W-L Wu, V. M. Prabhu, D. L. VanderHart, A. Rao et E. K. Lin,

"Characterization of Compositional Heterogeneity in Chemically Amplified Photoresist Polymer Thin Films with Infrared Spectroscopy"
Macromolecules 40, 1497-1503 (2007)

10. **H. J. Scheibe, D. Drescher et P. Alers**
"Raman characterization of amorphous carbon films"
Fresenius J. Anal. Chem., 353, 695 (1995)
11. **E. Dartois et al.,**
"Ultraviolet photoproduction of ISM dust. Laboratory characterisation and astrophysical relevance"
Astronomy and Astrophysics, 432 (3), 895 2005
12. **R. P. Vidano, D. B. Fishbach, L. J. Willis et T. M. Loehr,**
"Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites"
Solid State Com., 39 (2), 341 (1981)
13. **M. A. Tamor et W. C. Vassel,**
"Raman fingerprinting of amorphous carbon films"
J. Appl. Phys. 76, 3823 (1994)
14. **A.C. Fozza, A. Kruse, A. Holländer, A. Ricard et M. R. Wertheimer,**
"Vacuum ultraviolet to visible emission of some pure gases and their mixtures used for plasma processing"
J. Vac. Sci. Technol. A 16 (1), 72 (2004)
15. **A. Holländer, J. E. Klemberg-Sapieha et M. R. Wertheimer,**
"Polymer oxidation induced by vacuum-ultraviolet emission"
Surface and Coatings Technology 74-75, 55 (1995)
16. **M. R. Wertheimer, A. C. Fozza et A. Holländer,**
"Industrial processing of polymers by low-pressure plasmas: the role of VUV radiation"
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 151, 65 (1999)
17. **A. C. Fozza, J. Roch, J. E. Klemberg-Sapieha, A. Kruse, A. Holländer et M. R. Wertheimer,**
"Oxidation and ablation of polymers by vacuum-UV radiation from low pressure plasmas"
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 131, 205 (1997)
18. **A. Holländer et M. R. Wertheimer,**
"Vacuum ultraviolet emission from microwave plasmas of hydrogen and its mixtures with helium and oxygen"
J. Vac. Sci. Technol. A 12 (3), 879 (1994)
19. **A. Holländer, J. E. Klemberg-Sapieha et M. R. Wertheimer,**
"Vacuum-Ultraviolet-Induced Oxidation of Polyethylene"
Macromolecules 27, 2893 (1994)
20. <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>

21 **D. T. Clark et A. Dilks,**

"An investigation of the vacuum UV spectra of inductively coupled RF plasmas excited in inert gases as a function of some of the operating parameters"

J. Polym. Sci., Polym. Chem. 18, 1233 (1980)

22 **J. A. Moore et J. O. Choi,**

"Degradation of Poly(methyl methacrylate) – Deep UV, X-ray, Electron-Beam, and Proton-Beam Irradiation"

Radiation effects on polymer, American Chemical Society, Chapitre 11 (1991)

23 **H. Hiraoka,**

"Radiation Chemistry of Poly(methacrylates)"

IBM J. Res. Dev., 21, 121 (1977)

Chapitre VI :

Traitements plasma –
Résistance à la gravure et
Rugosité de ligne

Chapitre VI : Traitements plasma – Résistance à la gravure et Rugosité de ligne

Le but de chapitre est de mesurer les effets des traitements de renforcement des résines par plasma étudiés au chapitre V sur les résines 193 nm. On s'intéressera ici aux possibles applications de ces traitements dans les procédés microélectronique.

Dans un premier temps, nous évaluerons la résistance à la gravure d'une résine exposée à des traitements plasma HBr et Ar.

Dans un second temps, nous appliquerons ces plasmas sur des motifs de résines obtenus par une étape de photolithographie. L'objectif de cette partie est d'évaluer le comportement des motifs de résines soumis à de tels procédés, notamment au niveau de leurs dimensions et de leur rugosité.

VI. 1 Résistance à la gravure d'une résine traitée par plasma

Dans le chapitre V de ce manuscrit, nous avons montré que les traitements plasma modifient significativement la chimie de la résine. La surface de la résine est notamment appauvrie en oxygène et on observe un phénomène de graphitisation. De plus les fonctions esters de la résine sont dégradées dans une proportion plus ou moins importante selon le type de plasma utilisé, et des doubles liaisons C=C sont formées dans le volume du film.

Or, comme présenté dans le chapitre I et mis en évidence dans le chapitre IV de ce manuscrit, la présence de fonctions esters et la quantité importante d'oxygène dans les résines 193 nm sont les points faibles de ces matériaux vis-à-vis des plasmas.

Ainsi afin de mesurer l'impact des traitements plasma sur la résistance à la gravure des résines 193 nm, nous avons mesuré par ellipsométrie les vitesses de gravure de résines traitées par plasma.

Deux chimies de procédés de "Resist Trimming" ont été utilisées pour évaluer la résistance à la gravure : HBr (70 sccm)/O₂ (30 sccm) et Cl₂ (70 sccm)/O₂ (30 sccm).

Les paramètres utilisés sont les suivants :

- Puissance source : 300W
- Puissance bias : 15W
- Pression : 4 mT

Les vitesses de gravure sont ici calculées par ellipsométrie spectroscopique ainsi que par ellipsométrie cinétique qui permet de suivre l'épaisseur gravée en temps réel grâce à des acquisitions en temps réel directement dans la chambre de gravure. Les résultats présentés ici ont été obtenus avec le polymère A (poly MAMA₄₀/GBLMA₄₀/HAMA₂₀).

VI.1.1 Influence des traitements plasma sur la résistance à la gravure

La figure VI.1 présente l'évolution de l'épaisseur du film de résine mesurée par ellipsométrie cinétique, pendant des gravures HBr/O₂ et Cl₂/O₂. La résine est ici soumise au plasma jusqu'à la gravure totale du matériau. La fin de gravure est détectée grâce à l'outil de détection de fin d'attaque présenté dans le chapitre II.

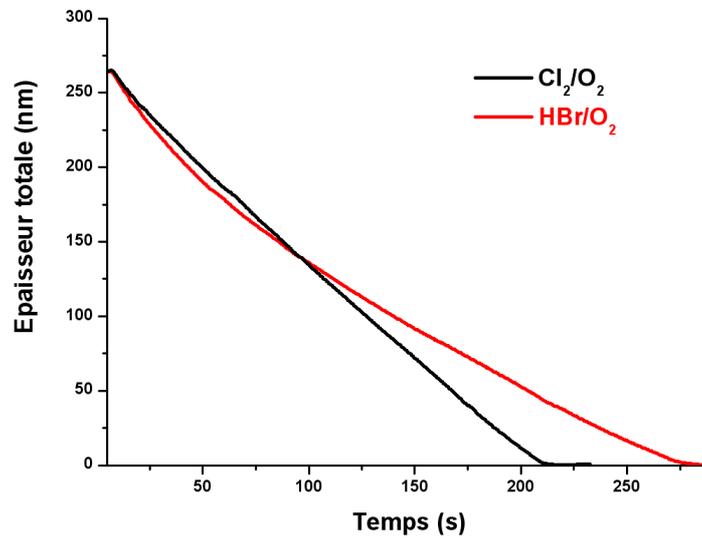


Figure VI.1 : Evolution de l'épaisseur de la résine 193 nm (polymère A) pendant deux étapes de gravure HBr/O₂ et Cl₂/O₂

On peut remarquer que dans le cas d'un plasma HBr/O₂, la vitesse de gravure de la résine diminue au cours du temps. Elle est relativement linéaire dans le cas d'un plasma Cl₂/O₂. Les vitesses de gravure moyennes mesurées ici sont de 60 nm/min pour le plasma HBr/O₂, et 81 nm/min pour le plasma Cl₂/O₂.

La figure VI.2 présente l'évolution de l'épaisseur de résine pendant ces mêmes gravures, pour une résine ayant subi au préalable un traitement HBr pendant 100s.

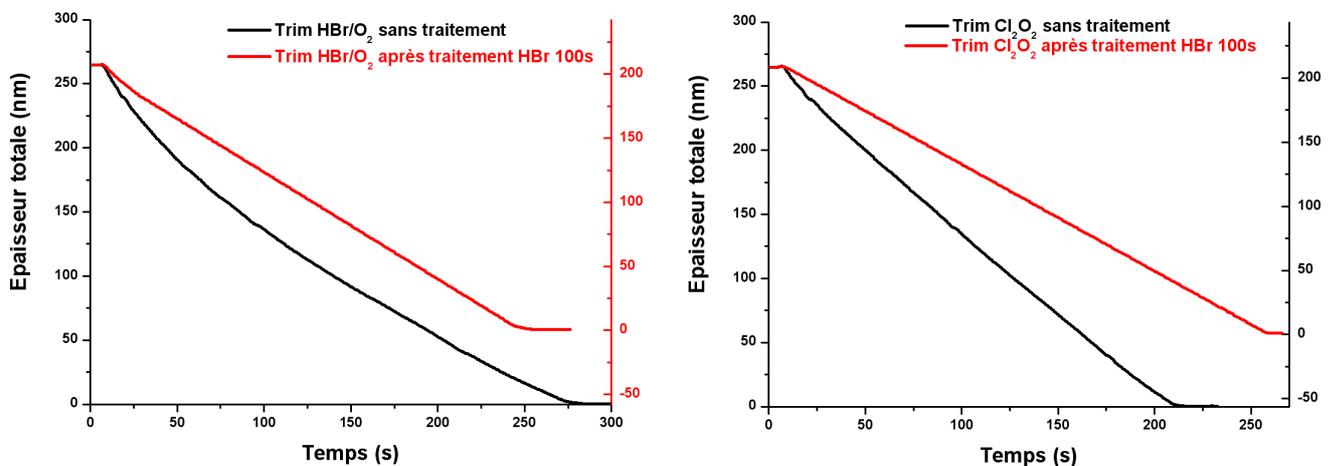


Figure VI.2 : Evolution de l'épaisseur de la résine 193 nm (polymère A) traitée par un plasma HBr pendant deux étapes de gravure HBr/O₂ et Cl₂/O₂

L'amélioration de la résistance à la gravure est ici nettement mise en évidence. Pour les deux chimies de gravure utilisées, la résine traitée par un plasma HBr est consommée nettement plus lentement que la résine non traitée (cf Tableau VI.1).

Les résultats présentés dans le chapitre V montre une modification moins importante de la résine traitée par un plasma argon par rapport au plasma HBr. Afin de vérifier si ces différences se retrouvent dans la résistance à la gravure des résines, la figure VI.3 présente la comparaison entre une résine traitée par les deux plasmas étudiés, pendant une étape de gravure Cl_2/O_2 .

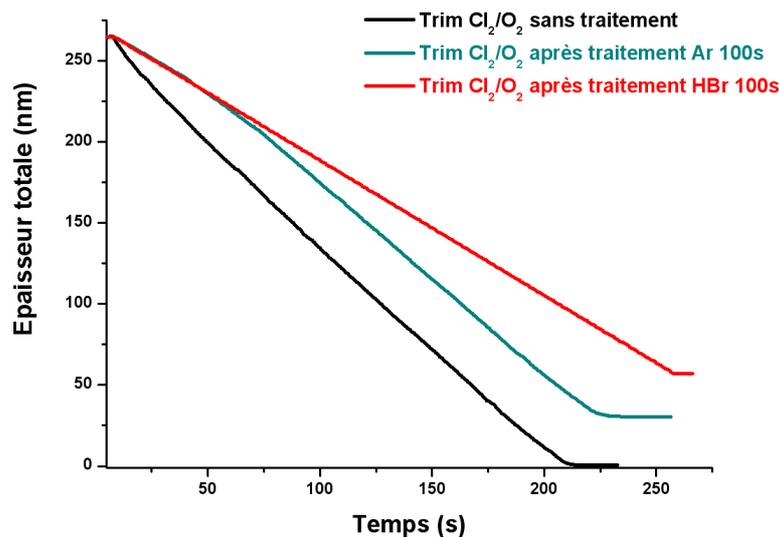


Figure VI.3 : Comparaison des effets des traitements HBr et Ar sur la résistance à la gravure (Cl_2/O_2) de la résine 193 nm (polymère A)

Ainsi, comme le laissent supposer les résultats obtenus au chapitre V, le traitement HBr rend la résine plus résistante à la gravure que le traitement argon. On note également que la vitesse de gravure après un traitement HBr est constante, ce qui n'est pas le cas après un traitement argon. En effet on peut voir que la vitesse de gravure initiale de la résine traitée par argon est sensiblement la même que pour la résine traitée par HBr. Après environ 50s de plasma Cl_2/O_2 , la vitesse de gravure de la résine traitée par argon augmente sensiblement et se rapproche de la vitesse de gravure de la résine non traitée.

On rappelle qu'il a été montré au chapitre V que le traitement HBr peut modifier le film de résine sur toute son épaisseur alors que l'impact du plasma argon est plus limité même pour des temps de traitement importants. Nous avons notamment pu montrer par FTIR qu'après 100s de traitement HBr, tous les groupements lactones ont été dégradés. Pour un même temps de traitement argon, une quantité importante de ces groupements reste intact ce qui indique que la résine n'est pas modifiée en profondeur par le plasma d'argon.

Ainsi on peut donc dire que la variation de vitesse de gravure observée après un traitement argon est due au fait que ce plasma ne traite qu'une partie du film de résine contrairement au plasma HBr qui agit sur toute l'épaisseur du film pour les temps de procédé mis en jeu ici (100s).

Le tableau VI.1 regroupe les différentes vitesses de gravure mesurées avec et sans traitement plasma. Les vitesses présentées sont des vitesses moyennes, mesurées pour la consommation totale du film de résine.

	Vitesses de gravure (nm/min)		
	Sans traitement	HBr 100s	Ar 100s
HBr/O ₂	60	48	57
Cl ₂ /O ₂	81	53	65

Tableau VI.1 : Influence des traitements HBr et Ar sur les vitesses de gravure moyennes de la résine 193 nm (polymère A)

Ces valeurs confirment bien que les traitements plasma HBr et Ar améliorent sensiblement la résistance à la gravure d'une résine 193 nm. De plus, on peut noter que cette amélioration est significativement plus importante dans le cas d'un traitement HBr, et ce pour les deux chimies de trim utilisées. Ainsi dans le cas d'une gravure Cl₂/O₂, la vitesse de gravure de la résine diminue de 35% après un traitement HBr contre seulement 20% après un traitement Ar.

Cette amélioration semble moins prononcée dans le cas d'une gravure HBr/O₂. Néanmoins on rappelle que la vitesse de gravure indiquée sans traitement plasma (60 nm/min) est une vitesse de gravure moyenne. Le fait que la vitesse de gravure diminue grandement avec le temps (Figure VI.1) explique la valeur relativement faible de la vitesse de gravure qui est une valeur moyenne. Si l'on s'intéresse à des temps de gravure plus courts et donc plus représentatifs des procédés de gravure actuels (moins de 30s), la vitesse de gravure de la résine sans traitement est d'environ 98 nm/min. Dans ce cas l'amélioration en terme de résistance à la gravure apportée par les deux traitements plasma est également significative (51% pour le traitement HBr, 42% pour le traitement Ar).

VI.1.2 Résistance à la gravure : Rôle des UV

Dans le chapitre V nous avons pu mettre en évidence le rôle majeur des UV du plasma dans les modifications observées au sein de la résine. Les UV sont notamment responsables des modifications de la résine dans son volume observées en FTIR (déprotection, perte des lactones, formation de carbones hybridés sp²). De plus, les UV jouent probablement un rôle dans la formation de la couche de type graphite en surface, dans un mécanisme de synergie¹ avec le bombardement ionique de faible énergie.

La composition de la surface de la résine après un traitement plasma déterminée par XPS laisse présager que cette modification de surface peut être en partie responsable de l'amélioration de la résistance à la gravure observée. Mais elle ne peut à elle seule expliquer ce phénomène. En effet, la perte des groupements lactones, la densification de la résine et surtout l'apparition de doubles liaisons C=C (carbones sp²) en volume doivent jouer un rôle majeur dans l'amélioration de la résistance à la gravure. En effet, nous avons pu montrer qu'une résine traitée par plasma est renforcée sur une épaisseur qui n'est pas limitée à la seule couche graphite en surface (notamment dans le cas d'un plasma HBr). Les modifications de la résine en volume étant directement liées à l'action des UV du

plasma, les vitesses de gravure pendant un plasma HBr/O₂ ont été mesurées pour la résine ayant été exposée uniquement aux UV du plasma en utilisant le protocole expérimental présenté au chapitre V.

Le tableau VI.2 présente les vitesses de gravure moyenne de la résine après traitement, en fonction des fenêtres utilisées pour filtrer les UV. Les vitesses indiquées ici correspondent à des temps de gravure de 100s, avec un plasma HBr/O₂. Les fenêtres utilisées ici pour filtrer les UV sont MgF₂ ($\lambda_c = 120$ nm) et Al₂O₃ ($\lambda_c = 180$ nm).

	Sans traitement	Traitement HBr			Traitement Ar		
		Tout le plasma	MgF ₂ ($\lambda > 120$ nm)	Al ₂ O ₃ ($\lambda > 180$ nm)	Tout le plasma	MgF ₂ ($\lambda > 120$ nm)	Al ₂ O ₃ ($\lambda > 180$ nm)
Vitesse de gravure (nm/min)	84	45	70	85	55	82	85

Tableau VI.2 : Influence des UV du plasma sur la résistance à la gravure de la résine 193 nm (polymère A)

On peut tirer de ces résultats les informations suivantes :

- la vitesse de gravure de la résine exposée uniquement aux UV du plasma est supérieure à la vitesse de gravure de la résine exposée à l'intégralité du plasma
- la résine exposée uniquement aux UV ($\lambda > 120$ nm) du plasma HBr présente néanmoins une vitesse de gravure moins élevée que la résine non traitée
- lorsque les UV de longueurs d'onde plus faibles sont filtrés par la fenêtre Al₂O₃, la résine se consomme aussi rapidement que la résine non traitée. Les UV de longueurs d'onde inférieures à 180 nm sont donc responsables de l'amélioration de la résistance à la gravure observée

Ces résultats démontrent que les émissions UV du plasma jouent un rôle majeur dans l'amélioration de la résistance à la gravure des résines 193 nm. L'amélioration de la résistance à la gravure par les UV du plasma s'explique par le fait que ces UV modifient de façon importante le film de résine sur une grande partie de son volume en provoquant notamment une dégradation des liaisons esters (perte des groupements lactones) comme il a été montré dans le chapitre V, et également une densification du film. De plus les UV entraînent la formation de doubles liaisons C=C au sein de la résine comme il a été observé par spectroscopie Raman. La présence de ces doubles liaisons C=C au sein du film de résine, combinée à la perte des groupements riches en oxygène comme la lactone explique la meilleure résistance de la résine exposée aux UV du plasma. De plus, les UV du plasma Ar n'améliorent pas significativement la résistance à la gravure. Cette observation est cohérente avec les résultats obtenus précédemment : les modifications apportées par les UV d'un plasma d'argon sont plus limitées que pour le plasma HBr, et aucun atome de carbone de type sp² n'a été détecté en volume par Raman pour le traitement argon.

Enfin, on observe que si les UV améliorent effectivement la résistance à la gravure (pour un plasma HBr), la résine est plus résistante lorsqu'elle a été exposée à l'intégralité du plasma. Pour expliquer ce phénomène, on rappelle que la couche de type graphite en surface ne se forme pas avec la

seule action des UV. Cette fine couche peut donc avoir une influence positive sur la résistance à la gravure. Néanmoins, sa faible épaisseur (de l'ordre de 10 nm) indique que son rôle est limité. Les UV jouent donc un rôle primordial, mais il est nécessaire d'exposer la résine à l'intégralité du plasma pour obtenir le meilleur résultat. On peut notamment envisager la possibilité que les radicaux hydrogène jouent un rôle dans le processus de renforcement de la résine, notamment dans la création des doubles liaisons C=C en volume. Ceci pourrait en outre expliquer l'absence des atomes de carbones sp^2 avec un plasma d'argon (pas de radicaux d'hydrogène dans le plasma).

VI.1.3 Résistance à la gravure : Conclusions

Les deux traitements plasma étudiés au cours de cette thèse (HBr et Ar) permettent donc d'améliorer sensiblement la résistance à la gravure d'une résine 193 nm. La corrélation des résultats obtenus ici avec les conclusions obtenues au chapitre V permettent d'établir le rôle important des modifications du film dans le processus de renforcement de la résine. La présence d'atomes de carbones hybridés sp^2 en volume, ainsi que la déplétion en oxygène causée notamment par la perte des groupes lactones, explique la bonne résistance de la surface de la résine vis-à-vis du plasma.

De plus, le renforcement de la résine est directement lié à l'action des UV du plasma qui modifient profondément la résine. Leur rôle dans la formation de doubles liaisons C=C, mais aussi dans la dégradation des fonctions esters pendant le traitement plasma, permet ensuite au matériau de mieux résister à la gravure. En effet, les fonctions esters ont été identifiées au chapitre IV de ce manuscrit comme un point faible important des résines 193 nm pendant les procédés de gravure plasma.

Afin de compléter cette étude des procédés de renforcement des résines, il est nécessaire d'évaluer leur action sur des motifs de résine afin de s'assurer la tenue de ces motifs pendant ces procédés. La deuxième partie de ce chapitre est donc consacrée à cette étude.

VI.2 Application des traitements plasma sur des motifs de résine

L'objectif de cette partie est d'observer le comportement de lignes de résines lorsqu'elles sont exposées à des traitements HBr et Ar. La résine subit d'importantes modifications pendant ces procédés (perte d'épaisseur, modifications chimiques, baisse de la température de transition vitreuse). Ces facteurs peuvent entraîner des modifications importantes de l'aspect des motifs.

Nous vérifierons donc l'impact des traitements sur le contrôle dimensionnel des motifs, ainsi que sur la rugosité de ligne (LWR) par AFM 3D. Comme nous l'avons évoqué précédemment dans ce manuscrit la rugosité de ligne est un problème critique pour les résines 193 nm. Cette rugosité générée pendant l'étape de lithographie peut être transférée pendant l'étape de gravure dans les couches sous-jacentes. Ce phénomène de transfert de la rugosité est illustré sur la figure VI.4

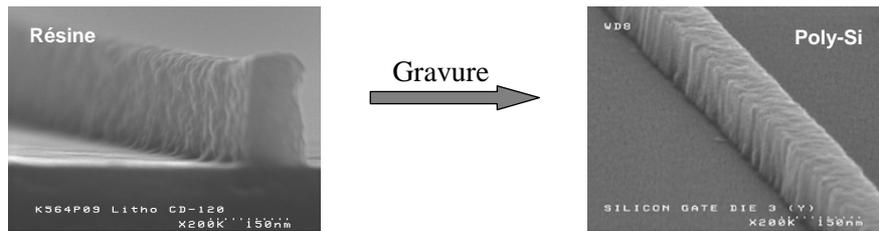


Figure VI.4 : Transfert de la rugosité de ligne après gravure

Dans un premier temps, le polymère modèle (Polymère A, poly (MAMA₄₀/GBLMA₄₀/HAMA₂₀)) a été formulé avec un PAG (triphénylesulfonium perfluoro-1-butanesulfonate, TPS-PFBS) et une base (tri octyl-amine, TOA) afin de pouvoir générer des motifs en photolithographie.

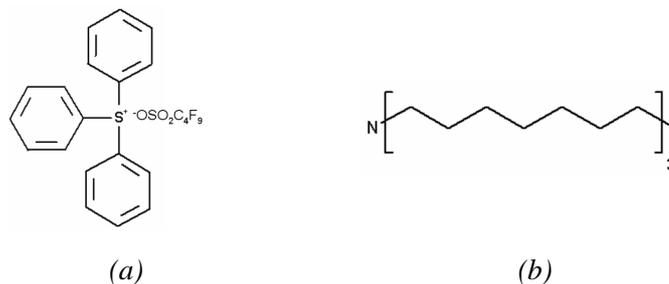


Figure VI.5 : Formules du PAG (a) et de la base (b) utilisés pour l'étape de lithographie

Les conditions utilisées pour l'étape de photolithographie sont les suivantes :

- SB : 115°C pendant 60s
- Exposition : dose de 9.5mJ/cm², défocalisation de 0.25µm, NA = 0.85, σ = 0.48/0.78
- PEB : 115°C pendant 60s
- Développement standard (TMAH à 2.38% pendant 60s)

Les expositions sont réalisées à travers un masque à décalage de phase (PSM), avec une illumination de type dipolaire.

VI.2.1 Etude préliminaire par microscopie électronique à balayage (CD-SEM)

Les premières structures réalisées sont des lignes de résine, avec une dimension (CD) visée de 70 nm. Une telle dimension représente un bon compromis. En effet obtenir des dimensions plus faibles est difficile avec une formulation expérimentale et donc non optimisée pour des résolutions plus agressives. Néanmoins un tel CD reste une bonne indication de ce que l'on peut rencontrer dans les technologies actuelles.

La figure VI.6 présente une image des motifs générés par photolithographie avec la résine modèle. La mesure du CD permet de s'assurer que l'objectif dimensionnel est atteint.

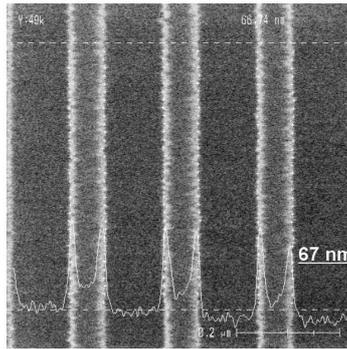


Figure VI.6 : Image MEB de lignes de résines générées par photolithographie avec la résine 193 nm (polymère A)

Les motifs de résine ont ensuite été exposés à des traitements plasma HBr et Ar. Ces étapes étant réalisées sur des tranches de silicium de 300 mm de diamètre, les paramètres ont été adaptés pour se rapprocher des conditions observées dans les équipements 200 mm utilisés pour les études précédentes :

- Puissance bias : 0 W
- Puissance source : 1000 W
- Pression : 5 mT
- Débit : 200 sccm

La figure VI.7 présente les images MEB des lignes de résine 193 nm après traitement HBr et Ar de 100s.

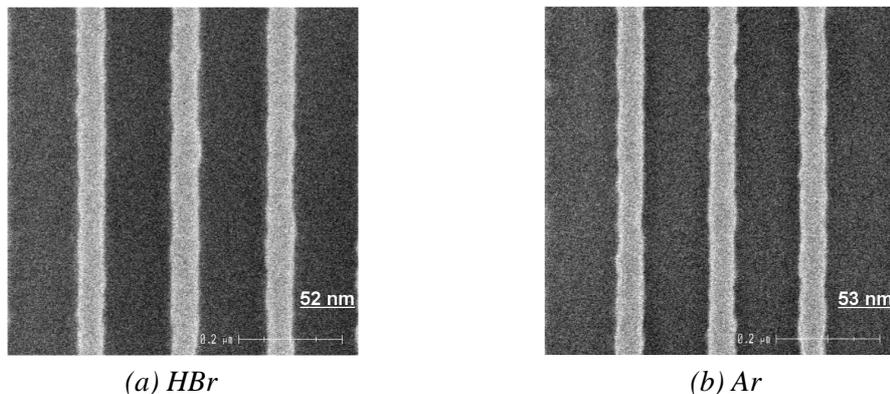


Figure VI.7 : Images MEB de lignes de résine 193 nm (polymère A) après traitement plasma HBr (a) et Ar (b)

Dans le cas ici d'un traitement plasma de 100s, les mesures effectuées au CD-SEM montrent une diminution importante de la taille des lignes de résine. En effet, on mesure en moyenne une diminution de l'ordre de 20% après un plasma HBr et d'environ 17% après un plasma Ar. Ce comportement était attendu après avoir observé au chapitre V la perte d'épaisseur du film de résine après traitement plasma. On notera que les diminution du CD ne peuvent pas être dues à l'effet du faisceau d'électrons lors des mesures (les résines 193 nm sont en effet connues pour subir un effet de charge qui tend à diminuer le CD des lignes^{2,3}). Ce phénomène apparaît après lithographie et non après plasma. Cette diminution de CD s'explique par les modifications engendrées au sein du film de résine.

On peut également noter que dans le cas du traitement Ar, un phénomène de dégradation des motifs a pu être observé à certains endroits de la plaque comme illustré sur la figure VI.8.

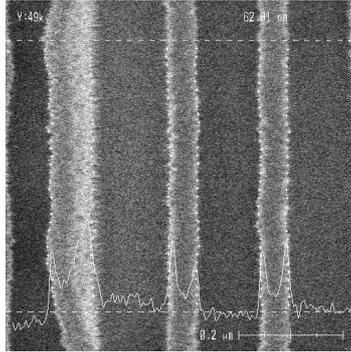


Figure VI.8 : Dégradations d'une ligne de résine 193 nm (polymère A) après un traitement plasma

Ce type de dégradation peut s'expliquer par le temps important de traitement utilisé (100 s). La résine subit des modifications et une densification importantes. On peut ainsi aboutir à un effondrement des motifs qui est directement lié aux transformations de la résine dans son volume.

VI.2.2 Etude de l'influence des traitements plasma sur la rugosité des résines.

Comme il a été évoqué précédemment dans ce manuscrit, les motifs de résines présentent une rugosité élevée après l'étape de photolithographie. Afin de répondre aux exigences de la feuille de route de l'ITRS, il est nécessaire de pouvoir limiter le phénomène de rugosité. Une approche pour traiter ce problème est de se concentrer sur les origines du phénomène comme la formulation et la chimie des résines^{4,5,6,7,8} ou l'optimisation du procédé lithographique^{9,10}. Une autre optique proposée est d'utiliser les procédés de traitement plasma pour diminuer le LWR des résines avant de procéder aux étapes de gravure^{11,12,13,14}.

L'objectif de cette partie est donc d'étudier l'influence des traitements plasma sur la rugosité des résines 193 nm. Dans un premier temps, les mesures de rugosité de surface seront présentées (AFM 2D). Dans un second temps, une étude par AFM 3D de lignes de résines soumises au plasma sera détaillée.

IV.2.2.1 Influence des traitements plasma sur la rugosité de surface des résines

On a pu voir dans le chapitre IV de ce manuscrit que certains procédés de gravure (notamment O₂ et Ar) pouvaient entraîner une augmentation de la rugosité de surface de la résine. Cette augmentation peut éventuellement être liée au bombardement ionique. Dans le cas des procédés de traitement HBr et Ar, le bombardement ionique est beaucoup plus limité.

La figure VI.9 présente les images AFM de la résine avant et après des traitements HBr et Ar de 30s.

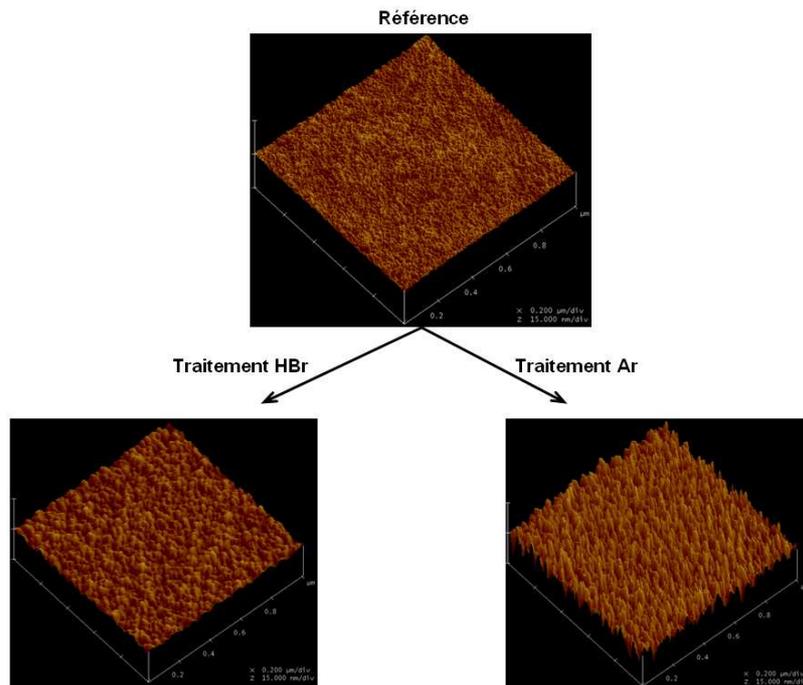


Figure VI.9 : Illustration de la rugosité de surface de la résine 193 nm (polymère A) après traitement plasma
(Echelle : $x = 0.2\mu\text{m}/\text{div}$, $z = 15\mu\text{m}/\text{div}$)

Malgré le faible bombardement ionique mis en jeu, on observe une augmentation de la rugosité de surface de la résine. Cet effet est plus prononcé dans le cas du plasma d'argon.

Le tableau suivant présente les valeurs de rugosité RMS mesurées pour les deux traitements.

	Référence	Traitement HBr 30s	Traitement Ar 30s
R_{Rms} (nm)	0.4	0.8	2.5

Tableau VI.3 : Rugosités RMS mesurées avant et après traitement plasma

Dans le cas du traitement Ar, plusieurs mesures AFM ont été réalisées afin de suivre l'évolution de la rugosité de surface avec le temps de plasma. La figure VI.10 présente l'évolution de la rugosité de surface avec le temps, ainsi que l'aspect de la surface. On notera que dans le cas du traitement HBr, les mesures AFM sont rendues très difficiles. Cet effet qui semble lié à une contamination de la pointe AFM n'apparaît pas pour le traitement Ar.

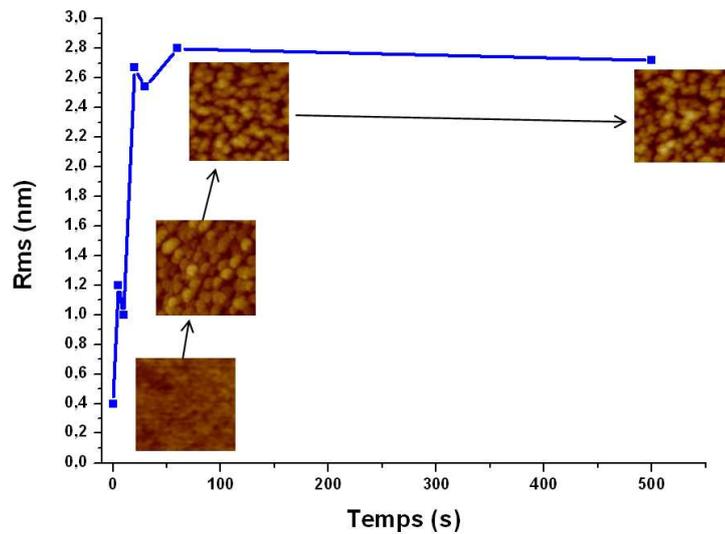


Figure VI.10 : Evolution de l'état de surface de la résine (polymère A) pendant un traitement plasma Ar

On peut observer que la rugosité de surface augmente fortement dès les premières secondes de traitement, avant de se stabiliser après environ 20 s de traitement. On peut noter que cette stabilisation intervient pour des temps similaires à la stabilisation de la couche de type graphite observée par XPS au chapitre V.

Enfin des mesures AFM 2D ont été réalisées sur la résine exposée uniquement aux UV du plasma pendant les traitements HBr et Ar. Les valeurs de rugosités mesurées sont présentées dans le tableau VI.4.

	Avant plasma	$\lambda > 120 \text{ nm}$	$\lambda > 130 \text{ nm}$	$\lambda > 180 \text{ nm}$
Traitement HBr	0.3 nm	0.4 nm	0.2 nm	0.3 nm
Traitement Ar		0.3 nm	0.3 nm	0.4 nm

Tableau VI.4 : Mesure de la rugosité de surface (RMS) pour la résine 193 nm (polymère A) exposée uniquement aux UV pendant un traitement HBr et AR

Les UV du plasma n'entraînent donc aucune augmentation significative de la rugosité en surface de la résine. La rugosité observée lorsque la résine est exposée à l'intégralité du plasma (UV+neutres+ions) peut donc être attribuée à l'action supplémentaire des ions (synergie¹).

IV.2.2.2 Influence du plasma sur le LWR

Afin de réaliser les mesures de LWR par AFM 3D, des lignes de résine de 100 nm ont été réalisées. Un espace suffisant entre les lignes pour permettre le passage de la pointe AFM a été fixé ici à 100 nm.

On s'intéressera dans cette partie au rôle joué par l'intégralité du plasma (ions+neutres+UV) sur le LWR de la résine. Dans un second temps nous dissocierez l'action des UV du plasma.

Traitement HBr :

La figure VI.11 présente l'évolution du profil mesuré par AFM 3D, pour une ligne de résine 193 nm après un traitement HBr de 100 s.

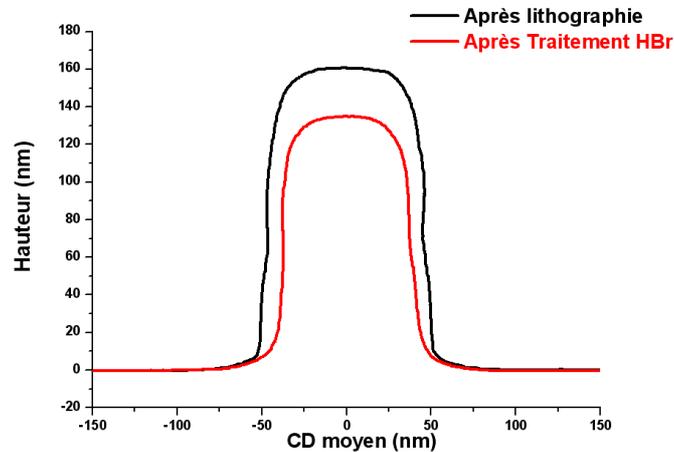


Figure VI.11 : Evolution du profil moyen d'une ligne de résine 193 nm (polymère A) après un traitement HBr de 100s

On observe de la même manière que par MEB la diminution de la taille des motifs soumis à un traitement plasma HBr (CD moyen de 101 nm après lithographie, 76 nm après traitement plasma). De plus la hauteur des motifs diminue également. Le profil reste néanmoins bien droit après l'exposition au plasma.

Sur la figure VI.12 on peut observer l'évolution du LWR le long du profil, et son évolution après un traitement HBr de 100 s.

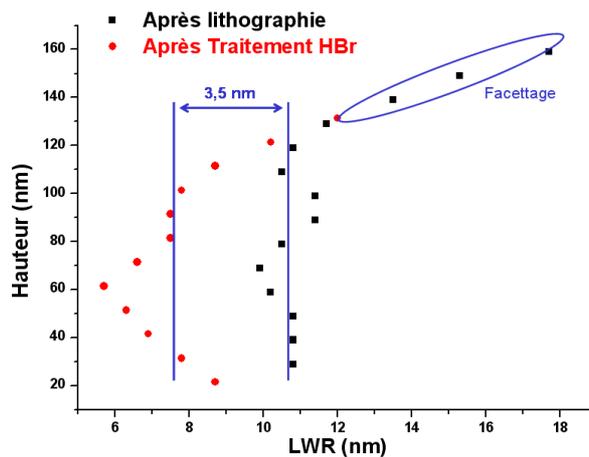


Figure VI.12 : Evolution du LWR le long du profil de résine 193 nm (polymère A) après un traitement HBr de 100s

Ces premiers résultats montrent une nette amélioration du LWR de la résine après un traitement HBr de 100s. On passe en effet d'un LWR moyen après lithographie de 10.7 nm à un LWR après plasma de 7.2 nm. On rappelle que les résines les plus performantes utilisées aujourd'hui permettent d'obtenir des LWR de l'ordre de 4-5 nm après lithographie. Pour le noeud 32 nm, le LWR maximum préconisé est de 1,7 nm¹⁵.

Traitement Ar :

La figure VI.13 présente l'évolution du profil moyen de résine 193 nm après un traitement Ar de 100 s.

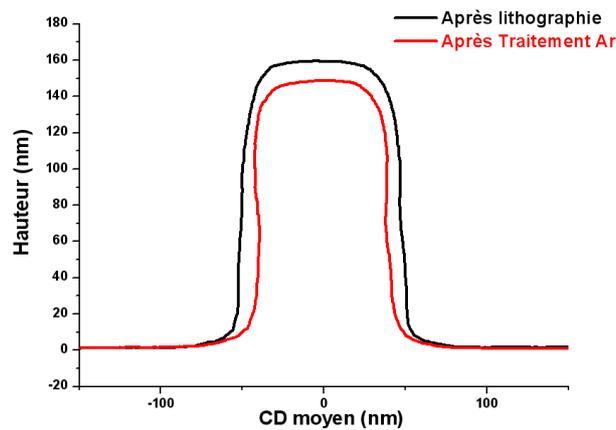


Figure VI.13 : Evolution du profil moyen d'une ligne de résine 193 nm (polymère A) après un traitement Ar de 100s

A l'image du traitement HBr, on observe une diminution significative du CD après le traitement Ar. Cette diminution est du même ordre de grandeur que pour un plasma HBr (CD moyen de 103 nm après lithographie, 76 nm après le traitement plasma). Les deux plasmas ont donc ici la même influence sur le motif de résine. Cette tendance est la même que celle observée par MEB.

La figure VI.14 présente l'évolution du LWR le long du profil de résine après un traitement Ar de 100s.

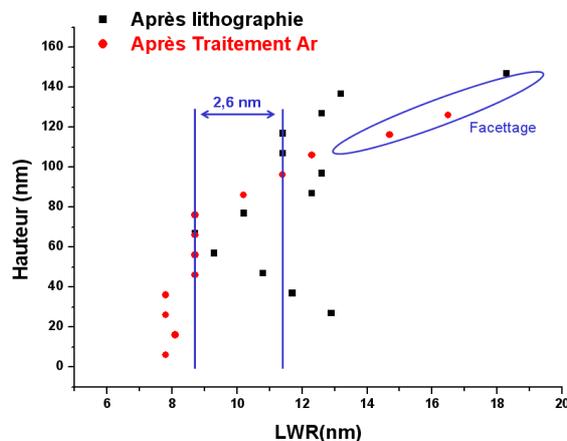


Figure VI.14 : Evolution du LWR le long du profil de résine 193 nm (polymère A) après un traitement Ar de 100s

Le traitement argon est moins efficace que le traitement HBr pour la réduction du LWR d'une résine 193 nm. Néanmoins la diminution du LWR est de nouveau significative, avec un LWR moyen qui passe de 11.1 nm après lithographie à 8.5 nm après le traitement Ar.

Les deux traitements plasma étudiés se montrent donc bénéfiques pour le LWR de la résine. Après un traitement HBr, on obtient une diminution du LWR de 32% par rapport à la résine après photolithographie. Dans le cas d'un traitement Ar cette diminution est de 23%. Ces différences peuvent s'expliquer par les résultats obtenus aux chapitres V qui montrent que le plasma HBr modifie la résine de façon plus importante, notamment par l'intermédiaire des UV. Ainsi afin de mettre en évidence le rôle des ions et des UV sur le LWR, des mesures AFM 3D ont été réalisées sur des lignes de résines exposées au plasma au travers de différents matériaux filtrant les UV.

IV.2.2.3 Influence des UV du plasma sur le LWR

Les matériaux utilisés pour isoler les UV et leurs longueurs d'onde de coupure (λ_c) dans l'UV sont les suivants :

- LiF : $\lambda_c = 110$ nm
- Al₂O₃ : $\lambda_c = 180$ nm
- KCl : $\lambda_c = 200$ nm

Traitement HBr :

La figure VI.15 présente l'évolution du profil moyen de la résine 193 nm, lorsque celle-ci est exposée uniquement aux UV de longueurs d'onde supérieures à 200 nm d'un plasma HBr.

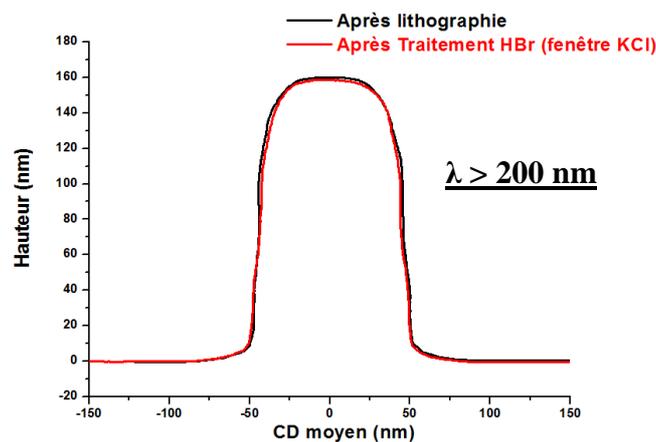


Figure VI.15 : Evolution du profil moyen d'une résine 193 nm (polymère A) exposée aux seuls UV du plasma ($\lambda > 200$ nm) pendant un traitement HBr

Les études sur le rôle des UV présentées au chapitre V ont montré que les UV du plasma étaient responsables des modifications observées au sein du film de résine. Plus particulièrement nous avons pu observer que les émissions de faible longueur d'onde (< 300 nm) étaient à l'origine des phénomènes observés.

Ici on peut voir que le motif de résine exposée aux UV du plasma de longueur d'onde supérieure à 200 nm ne subit pas de modifications significatives. On n'observe pas de consommation verticale de la résine, ni de diminution du CD.

La figure VI.16 présente l'évolution du profil moyen de la résine lorsqu'elle est exposée par des UV de longueurs d'onde plus faibles, en utilisant des fenêtres de Al_2O_3 et de LiF.

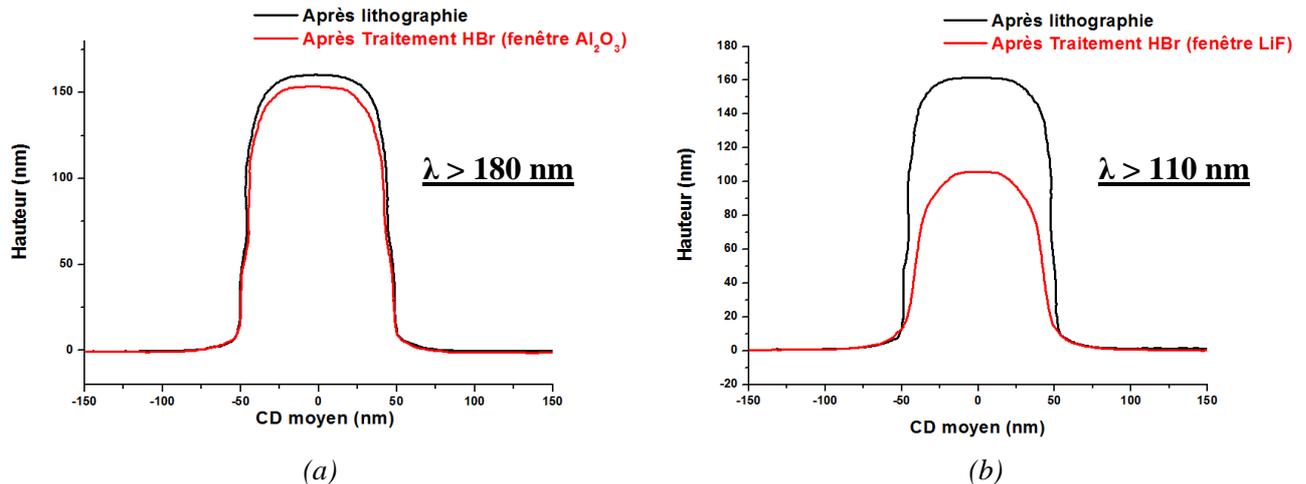


Figure VI.16 : Evolution du profil moyen d'une résine 193 nm (polymère A) exposée uniquement aux UV du plasma ($\lambda > 180 \text{ nm}$ (a), $\lambda > 110 \text{ nm}$ (b)) pendant un traitement Ar

Ces résultats confirment le rôle majeur joué par les UV du plasma sur les résines 193 nm. Le profil moyen de la résine est modifié de façon importante lorsqu'elle est exposée à une gamme de longueurs d'onde comprises entre 110 et 200 nm. On observe dans le cas de la fenêtre LiF ($\lambda > 110 \text{ nm}$) un CD qui passe de 93 nm après lithographie à 74 nm après exposition aux UV du plasma, soit une diminution de 20%. On note que cette diminution est sensiblement moins importante que lorsque la résine est exposée à l'intégralité du plasma (25%). Cette observation est cohérente avec les résultats du chapitre V, qui montraient une variation d'épaisseur du film de résine plus faible pour la résine exposée uniquement aux UV du plasma.

La figure VI.17 présente l'évolution du LWR de la résine lorsqu'elle est exposée aux UV du plasma ($\lambda > 200 \text{ nm}$) pendant un traitement HBr.

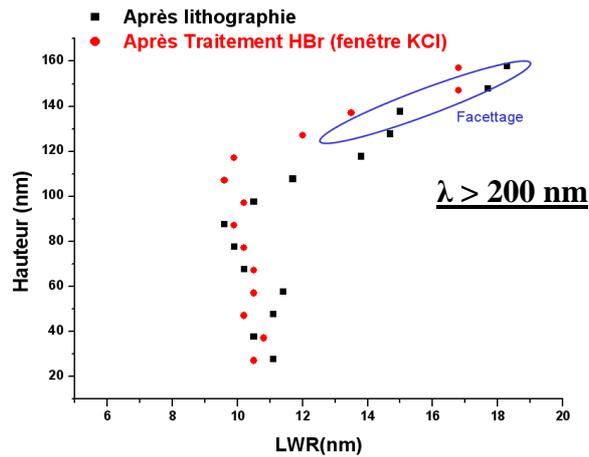
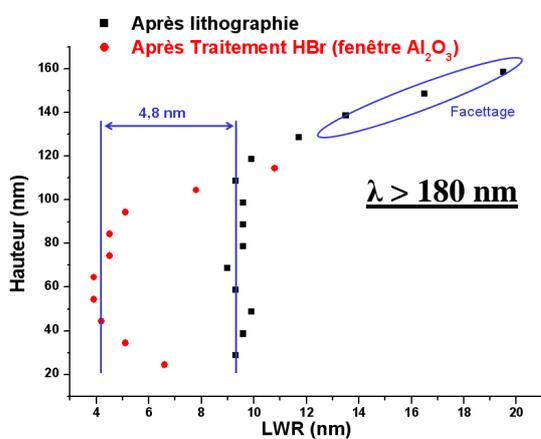


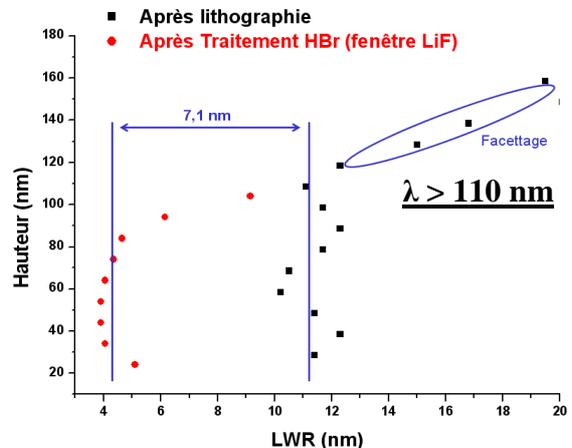
Figure VI.17 : Evolution du LWR le long du profil de résine (polymère A) exposée uniquement aux UV du plasma ($\lambda > 200 \text{ nm}$) pendant un traitement HBr

Lorsque la résine est exposée aux UV de longueurs d'onde supérieures à 200 nm, on n'observe pas de modification significative du LWR par rapport à la résine après photolithographie.

Sur la figure VI.18 on peut observer la variation du LWR de la résine lorsque celle-ci est exposée par une gamme d'UV plus importante avec les fenêtres de Al_2O_3 ($\lambda > 180 \text{ nm}$) et LiF ($\lambda > 110 \text{ nm}$).



(a)



(b)

Figure VI.18 : Evolution du LWR le long du profil de résine (polymère A) exposée uniquement aux UV du plasma ($\lambda > 180 \text{ nm}$ (a), $\lambda > 110 \text{ nm}$ (b)) pendant un traitement HBr

Le rôle prépondérant joué par les UV du plasma sur la réduction du LWR par un traitement plasma HBr est ici clairement mis en évidence. On peut notamment voir que les UV dont la longueur d'onde est comprise entre 180 et 200 nm sont responsables d'une diminution importante du LWR. En effet, lorsque la résine est exposée au travers d'une fenêtre de KCl ($\lambda > 200 \text{ nm}$) le LWR reste constant. Au travers d'une fenêtre de Al_2O_3 ($\lambda > 180 \text{ nm}$) le LWR moyen diminue de près de 5 nm soit

50% du LWR de la résine après l'étape de photolithographie. On note que dans ce cas ($\lambda > 180$ nm) le LWR est fortement modifié alors que la taille du motif varie très peu (5nm, cf. Figure VI.13 (a)).

Si on élargit encore la gamme d'UV vers des longueurs d'onde plus faibles avec la fenêtre de LiF ($\lambda > 110$ nm), l'effet sur le LWR est encore plus prononcé. On atteint un LWR moyen après traitement de 4,3 nm, soit une chute de 63% par rapport au LWR après lithographie.

Traitement Ar :

De la même manière qu'avec le traitement HBr, l'influence des UV d'un plasma d'argon sur les motifs de résine 193 nm a été évaluée.

La figure VI.19 présente l'évolution du profil moyen de la résine exposée aux UV du plasma ($\lambda > 200$ nm) après un traitement argon.

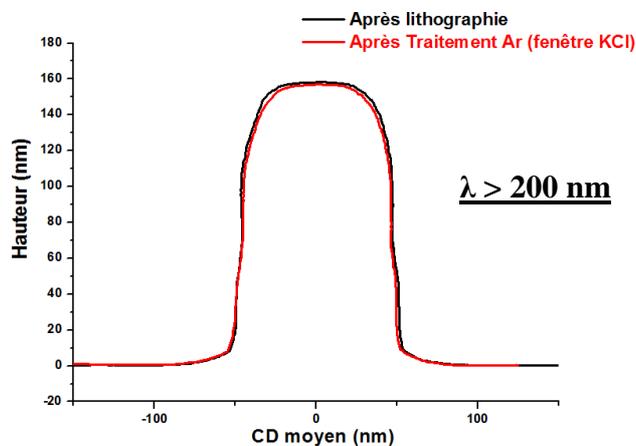


Figure VI.19 : Evolution du profil moyen d'une résine 193 nm (polymère A) exposée uniquement aux UV du plasma ($\lambda > 200$ nm) pendant un traitement Ar

Le profil obtenu après plasma est similaire à celui obtenu après un traitement HBr, ce qui confirme que les UV de longueur d'onde supérieure à 200 nm n'ont que peu d'influence sur le profil de la résine. Le CD moyen mesuré après traitement est de 99 nm, contre 101 nm pour la résine après photolithographie.

Sur la figure VI.20 on peut observer l'évolution du profil moyen de la résine lorsqu'elle est exposée à des UV de longueurs d'onde plus faible.

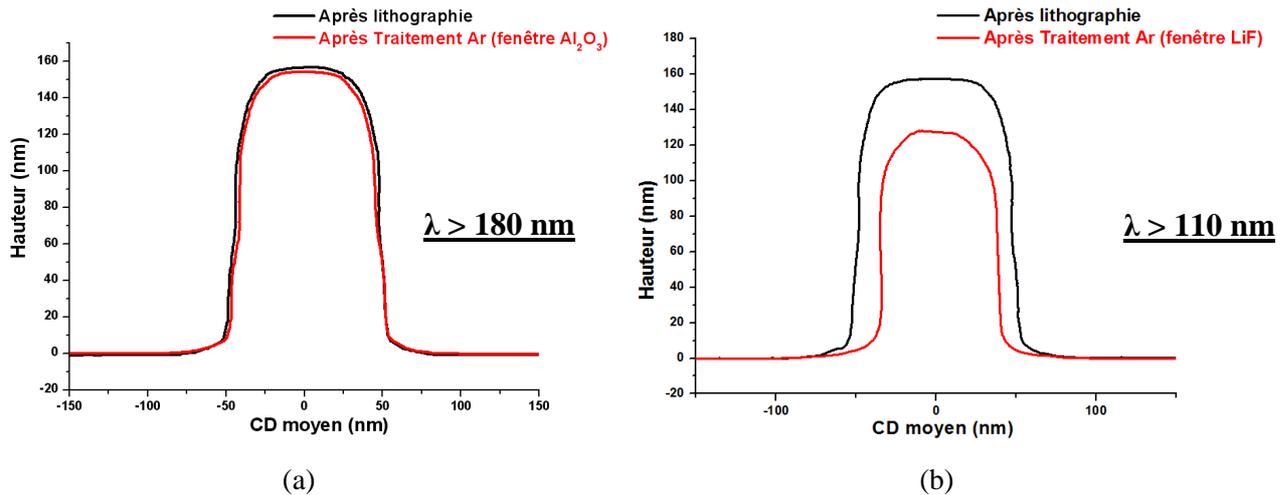


Figure VI.20 : Evolution du profil moyen d'une résine 193 nm (polymère A) exposée uniquement au plasma ($\lambda > 180 \text{ nm}$ (a), $\lambda > 110 \text{ nm}$ (b)) pendant un traitement Ar

Le motif exposé aux UV de longueurs d'onde supérieures à 180 nm ne subit aucune modification dimensionnelle. Ce résultat est cohérent avec le fait qu'un plasma d'argon n'émet pas dans cette gamme de longueurs d'onde. De la même manière qu'avec le traitement HBr, les UV de longueurs d'onde plus faibles ($110 \text{ nm} < \lambda < 180 \text{ nm}$) entraînent une réduction de la taille du motif.

Le CD moyen de la ligne après plasma sous une fenêtre de LiF ($\lambda > 110 \text{ nm}$) est de 74 nm, contre 102 nm pour la ligne après lithographie, soit une diminution de 27%. Cette diminution de CD est similaire voir même supérieure à ce que l'on observe avec un plasma HBr (20 %).

Sur la figure VI.21 on peut observer l'évolution du LWR moyen le long du profil de résine exposée uniquement aux UV du plasma ($\lambda > 200 \text{ nm}$) pendant un traitement argon.

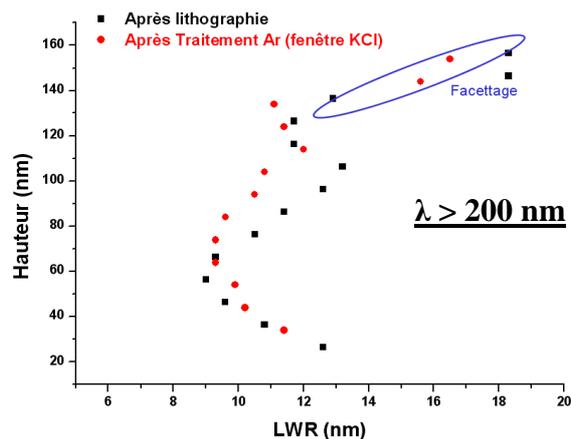


Figure VI.21 : Evolution du LWR le long du profil d'une résine 193 nm (polymère A) exposée uniquement aux UV du plasma ($\lambda > 200 \text{ nm}$) pendant un traitement Ar

Le LWR ne subit pas ici de variation significative, ce qui est également ce qui a été observé précédemment avec le traitement HBr. Ceci confirme que les UV du plasma de longueur d'onde supérieure à 200 nm n'ont pas d'influence sur le LWR des résines 193 nm.

La figure VI.22 présente l'évolution du LWR pendant un traitement argon, lorsque la résine est exposée au travers des fenêtres Al_2O_3 et LiF.

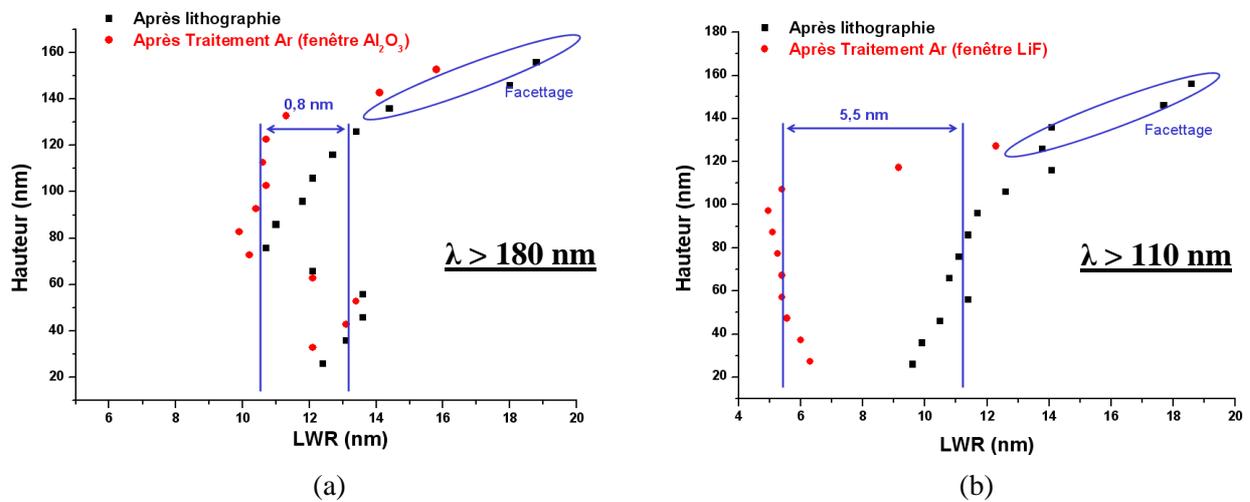


Figure VI.22 : Evolution du LWR le long du profil d'une résine 193 nm (polymère A) exposée uniquement aux UV du plasma ($\lambda > 180 \text{ nm}$ (a), $\lambda > 110 \text{ nm}$ (b)) pendant un traitement Ar

Les UV émis par le plasma d'argon ont un effet nettement moins prononcé que dans le cas du plasma HBr. La variation de LWR observée sous la fenêtre Al_2O_3 n'est ici pas significative. Néanmoins lorsque les UV de longueurs d'onde plus faibles sont transmis, le LWR moyen est réduit de façon importante (5,5 nm après traitement plasma, contre 11,1 nm après lithographie soit une diminution de 50% du LWR).

VI.2.3 Influence des traitements plasma sur des motifs de résine : conclusions

Les traitements plasma HBr et Ar entraînent donc deux modifications des motifs de résine : une réduction du CD ainsi qu'une diminution importante du LWR.

Influence sur le CD :

La figure VI.23 présente un récapitulatif des variations de CD mesurées par AFM 3D.

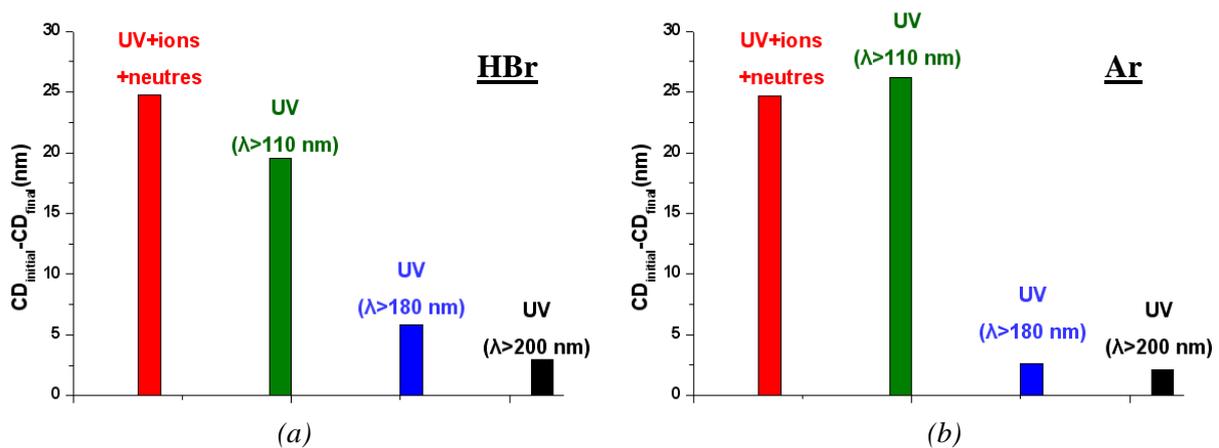


Figure VI.23 : Variations de CD moyen des lignes de résine 193 nm (polymère A) exposées à un traitement HBr (a) et Ar (b)

La diminution de la taille des motifs mesurée par CD-SEM et par AFM 3D montre que le phénomène ne varie pas significativement en fonction du plasma appliqué. En effet, la variation de CD d'une ligne de résine est de 25% pour les deux traitements plasma étudiés (HBr et Ar).

Si on s'intéresse aux rôles des UV du plasma sur l'évolution du CD, on peut voir que les UV de longueurs d'onde supérieures à 110 nm et inférieures à 200 nm sont majoritairement responsables du rétrécissement des lignes de résines. Les variations de CD pour un plasma d'argon, et avec des UV de longueurs d'onde supérieures à 180 nm, sont très faibles voir même négligeables. Ce résultat peut s'expliquer par le fait qu'un plasma d'argon n'émet pas dans cette gamme de longueur d'onde en dehors des émissions dues aux impuretés^{16,17,18} et est cohérent avec les résultats présentés dans le chapitre V.

Influence sur le LWR :

La figure VI.24 résume les différentes variations du LWR de la résine 193 nm lorsqu'elle est soumise aux traitements HBr et Ar, et notamment l'influence des UV du plasma.

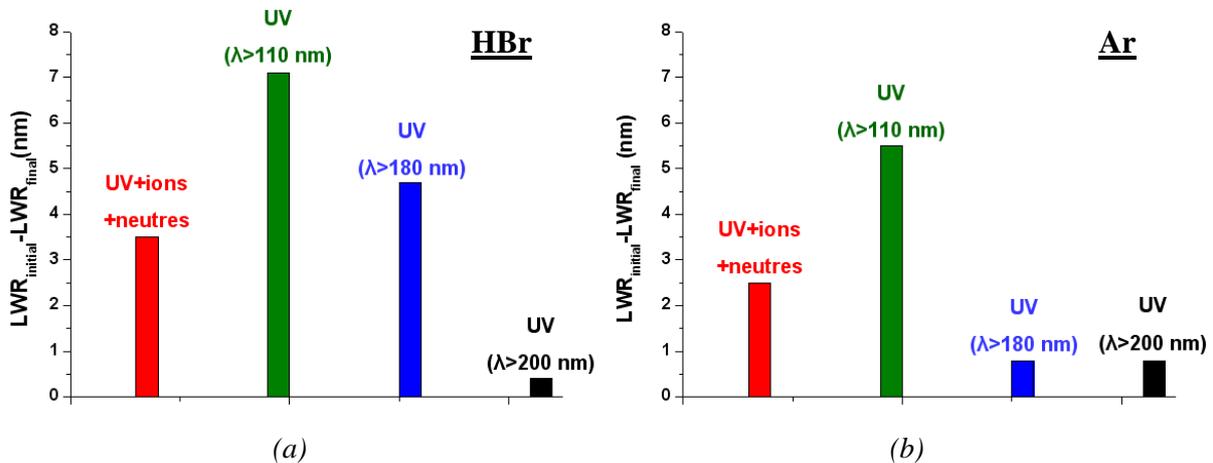


Figure VI.24 : Variations du LWR moyen le long du profil de résine 193 nm exposée à un traitement HBr (a) et Ar (b)

Le rôle majeur joué par les UV du plasma dans la réduction du LWR d'une résine 193 nm a donc clairement été mis en évidence. Il apparaît que les UV dont la longueur d'onde est comprise entre 110 nm et 200 nm peuvent réduire le LWR jusqu'à 63% dans le cas du plasma HBr. Ce plasma HBr est nettement plus efficace dans l'amélioration du LWR que le plasma Ar.

Dans les deux cas on note que le LWR diminue plus lorsque la résine est exposée uniquement aux UV que lorsqu'elle est exposée au plasma dans sa totalité. Pour expliquer ce phénomène, on peut faire le rapprochement avec les résultats obtenus en surface par AFM 2D. En effet, nous avons pu observer que la surface de la résine devient plus rugueuse lorsqu'elle est exposée aux traitements HBr et Ar. A l'inverse aucune rugosité en surface n'apparaît lorsque la résine n'est exposée qu'aux UV.

Ainsi on peut attribuer l'apparition de rugosité en surface de la résine au bombardement ionique de faible énergie présent pendant le traitement plasma. Dans le cas où l'on considère des lignes de résine, on peut s'attendre à ce que la surface des lignes devienne plus rugueuse en raison de l'action des ions. On peut alors supposer que la rugosité générée en surface des motifs altère le LWR de la résine par un phénomène de micro-masquage (transfert de la rugosité de surface). Ce phénomène pourrait alors avoir un effet antagoniste à celui des UV et atténuer ainsi leur effet lissant sur le LWR. Ceci peut alors expliquer la baisse moins importante de LWR lorsque la résine est exposée à l'intégralité du plasma. Enfin la baisse importante de T_g observée après plasma pourrait également jouer un rôle sur le LWR.

VI.3 Conclusions du chapitre VI

Dans ce chapitre nous avons cherché à mettre en évidence les applications des traitements plasma HBr et Ar sur les résines 193 nm.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons montré que les résines ayant subi un traitement plasma étaient effectivement plus résistantes vis-à-vis d'une étape de gravure typique, dans notre cas des chimies de plasma utilisées dans les étapes dites de "trimming".

Nous avons pu montrer que le traitement HBr était plus efficace que le traitement Ar dans l'optique de l'amélioration de la résistance à la gravure des résines 193 nm. Cette observation s'est montrée être en très bon accord avec les résultats obtenus au chapitre V concernant les modifications engendrées au sein des résines par ces deux plasmas.

Enfin il a été montré que les UV du plasma jouent un rôle important dans le renforcement des résines, mais que leur action seule ne permet pas de renforcer la résine aussi efficacement que lorsqu'elle est exposée à l'ensemble du plasma. Néanmoins les UV permettent par un mécanisme de synergie de renforcer la résine grâce aux modifications mises en évidence au chapitre V : dégradations des liaisons esters (perte des lactones), formation de doubles liaisons C=C et dans une moindre mesure formation d'une couche de type graphite en surface (déplétion en oxygène).

Dans la deuxième partie de chapitre nous avons évalué le comportement de lignes de résine 193 nm sous l'action des traitements plasma, en nous focalisant sur l'évolution du LWR. Les études par AFM 2D et AFM 3D nous ont permis de montrer que ces traitements pouvaient très fortement améliorer le LWR des résines 193 nm.

Nous avons notamment montré qu'une fois de plus les émissions UV du plasma jouent un rôle majeur dans cette évolution. De plus, il a été montré que l'action des ions du plasma peut-être un frein à l'amélioration du LWR par les UV. Contrairement à la résistance à la gravure, les UV seuls peuvent avoir un effet bénéfique plus important que le plasma dans son intégralité.

Enfin, le traitement HBr s'est de nouveau révélé plus efficace que le traitement Ar dans la diminution de ce LWR.

Bibliographie du chapitre VI

1 D. Nest et al.,

"Synergistic effects of vacuum ultraviolet radiation, ion bombardment, and heating in 193 nm photoresist roughening and degradation"

Appl. Phys. Lett. 92, 153113 (2008)

2 H. Zhou, C-Y Wang, A. Zuo et J. P. Pratt,

"Reducing CD-SEM measurement carryover effect for 193-nm resist processes using Ceq"

Proc. SPIE, vol. 4689, 742 (2002)

3 H. Kawada, T. Iizumi et T. Otaka,

"Zero-shrink dimension for ArF-resist patterns measured by CD-SEM"

Proc. SPIE, vol. 5038, 861 (2003)

4 T. Yamaguchi, H. Namatsu, M. Nagase, K. Kurihara et Y. Kawai,

"Line-edge roughness characterized by polymer aggregates in photoresists"

Proc. SPIE, vol. 3678, 617 (1999)

5 M. D. Stewart, G. M. Schmid, D. L. Goldfarb, M. Angelopoulos et C. G. Willson,

"Diffusion-induced line-edge roughness"

Proc. SPIE, vol. 5039, 415 (2003)

6 E. Shiobara et al.,

"Resist edge roughness with reducing pattern size"

Proc. SPIE, vol. 3333, 313 (1998)

7 M. Yoshizawa et S. Moriya,

"Study of the acid-diffusion effect on line edge roughness using the edge roughness evaluation method"

J. Vac. Sci. Technol. B 20 (4), 1342 (2002)

8 L. F. Flanagan, V. K. Singh et C. G. Willson

"Surface roughness development during photoresist dissolution"

J. Vac. Sci. Technol. B 17 (4), 1371 (1999)

9 J. Shin, G. Han, Y. Ma, K. Moloni, et F. Cerrina

"Resist line edge roughness and aerial image contrast"

J. Vac. Sci. Technol. B 19 (6), 2890 (2001)

10 N. Rau et al.,

"Shot-noise and edge roughness effects in resists patterned at 10 nm exposure"

J. Vac. Sci. Technol. B 16 (6), 3784 (1998)

11 H. Kawahira et al.,

"Changes of Chemical Nature of Photoresists Induced by Various Plasma Treatments and Their Impact on LWR"

Proc. SPIE, vol. 6153, 19 (2006)

12 A. Ando et al.,

"Improvement in gate LWR with plasma curing of ArF photoresists"

Thin Solid Films 515, 4928 (2007)

13 M-C Kim, D. Shamiryan, Y. Jung, W. Boullart, C-J Kang et H-K Cho,

"Effects of various plasma pretreatments on 193 nm photoresist and linewidth roughness after etching"

J. Vac. Sci. Technol. B 24 (6), 2645 (2006)

14 A. P. Mahorowala, K-J Chen, R. Sooriyakumaran, A. Clancy, D. Muethy et S. Rasgon,

"Line edge roughness reduction by plasma curing photoresists"

Proc. SPIE, vol. 5753, 380 (2005)

15 International Technology Roadmap for Semiconductors 2007 Edition – Lithography

<http://www.itrs.net/>

16 D. T. Clark et A. Dilks,

"An investigation of the vacuum UV spectra of inductively coupled RF plasmas excited in inert gases as a function of some of the operating parameters"

J. Polym. Sci., Polym. Chem. 18, 1233 (1980)

17 J. A. Moore et J. O. Choi,

"Degradation of Poly(methyl methacrylate) – Deep UV, X-ray, Electron-Beam, and Proton-Beam Irradiation"

Radiation effects on polymer, American Chemical Society, Chapitre 11 (1991)

18 M. R. Wertheimer, A. C. Fozza et A. Holländer,

"Industrial processing of polymers by low-pressure plasmas: the role of VUV radiation"

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 151, 65 (1999)

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Le processus de miniaturisation de la taille des dispositifs en microélectronique s'accompagne de contraintes importantes vis-à-vis des matériaux utilisés. En particulier, les résines photosensibles doivent respecter des impératifs qui sont de plus en plus rigoureux au fil des différentes générations technologiques. En effet, outre la nécessité d'avoir des résines capables de générer le plus fidèlement possible des motifs de tailles toujours plus petites, elles sont aujourd'hui limitées dans leur capacité à remplir efficacement leur rôle de masque pendant les étapes de gravure plasma.

L'évolution de la longueur d'onde d'exposition utilisée en photolithographie a nécessité le développement de nouveaux matériaux polymères pour les résines photosensibles. Ainsi, les résines à base de poly (hydroxystyrène) utilisées pour la photolithographie à 248 nm étant trop absorbantes à la nouvelle longueur d'onde (193 nm), elles ont été remplacées par des chimies à base de polymères acryliques. Contrairement aux résines 248 nm qui présentent une bonne résistance à la gravure apportée par les monomères styréniques, les résines 193 nm sont plus sensibles aux plasmas du fait notamment de la quantité importante d'oxygène présente dans le polymère. Afin de palier à ce problème, les polymères entrant dans la composition des résines 193 nm sont fonctionnalisés avec des groupements protecteurs qui apportent la résistance à la gravure, ainsi que d'autres groupements permettant de jouer sur d'autres paramètres tels que le contraste de dissolution pendant le développement ou la température de transition vitreuse. Les polymères utilisés sont généralement des terpolymères.

Malgré les améliorations apportées à la résistance à la gravure des résines 193 nm, leur capacité à remplir efficacement leur rôle de masque à la gravure reste un problème majeur. Outre la dégradation de la résine pendant la gravure, le transfert de la rugosité des motifs dans les couches sous-jacentes par le plasma est aujourd'hui l'autre point critique de ces matériaux.

Ainsi notre objectif dans le cadre de cette thèse était d'étudier les interactions entre les résines photosensibles et les plasmas utilisés en microélectronique. Dans un premier temps nous nous sommes intéressés aux comportements des résines soumises à une étape de gravure afin de mettre en évidence les dégradations subies notamment par une résine 193 nm. Dans un second temps nous avons étudié la possibilité de traiter les résines avant gravure par un procédé plasma. Nous avons donc cherché à comprendre comment de tels traitements modifient une résine 193 nm. Enfin nous avons étudié l'influence de ces traitements sur les deux problèmes clés des résines 193 nm : la résistance à la gravure et la rugosité des motifs, afin d'évaluer le potentiel de ces traitements en terme d'applications industrielles.

Afin de mettre en évidence les faiblesses des résines 193 nm vis-à-vis des plasmas, nous avons comparé le comportement de polymères acryliques modèles avec celui d'une résine 248 nm de référence. Les mesures de vitesses de gravure ont confirmé la résistance plus faible des résines 193 nm, et ce quel que soit le type de gravure mis en jeu (chimique ou physique).

Les analyses chimiques employées (FTIR, XPS) ont notamment permis de montrer que les résines 193 nm étaient fortement modifiées par le plasma, contrairement à la résine 248 nm qui reste

beaucoup plus stable. En corrélant les résultats observés en FTIR et en analyse thermique, nous avons pu montrer que le groupement protecteur de la résine 248 nm était dégradé par le plasma. Néanmoins dans ce cas, le groupement protecteur n'apporte pas la résistance à la gravure de la résine 248 nm. Ce sont les monomères styréniques qui apportent cette propriété et ces derniers ne sont pas dégradés par le plasma, ce qui explique la bonne tenue de ce type de résine pendant la gravure.

Les modifications chimiques observées pour la résine 193 nm nous ont permis de montrer que le groupement protecteur de la résine, qui doit apporter la résistance à la gravure, était dégradé pendant la gravure. De même, le groupement lactone de la résine est très sensible au plasma et est détaché de la chaîne polymère par dégradation des fonctions esters.

Les études XPS et FTIR ont montré que si les modifications de la résine en surface dépendent fortement du gaz utilisé pour la gravure, les modifications dans le volume sont identiques entre les six gaz étudiés. Ainsi seule l'amplitude des dégradations varient entre les différents plasmas. Cette observation, combinée au fait que le groupement protecteur des résines est dégradé, nous a conduit à étudier le rôle possible du PAG (photogénérateur d'acide) dans la dégradation des résines. Une activation du PAG par le plasma (notamment par les UV) combinée à une augmentation de la température pendant la gravure pourrait entraîner une réaction de déprotection similaire à celle qui se produit pendant un PEB en photolithographie. Afin de vérifier cette hypothèse, les vitesses de gravure ainsi que les spectres FTIR de deux formulations de résines (avec et sans PAG) ont été comparées. Les résultats ont montré que le PAG ne joue aucun rôle dans la dégradation des résines 193 nm pendant la gravure et que donc ces dégradations sont dues uniquement à des interactions plasma-polymères.

Cette première étude a donc mis en évidence les faiblesses des résines 193 nm vis-à-vis des étapes de gravure. Ainsi, malgré les progrès réalisés dans l'optimisation de la chimie de ces résines, il apparaît capital de pouvoir les renforcer afin de contrôler les dégradations de ces matériaux pendant les étapes de gravure. En conséquence, la deuxième partie de ce travail de thèse a concerné l'étude de procédés pouvant permettre d'atteindre ces objectifs. Ces procédés utilisent des plasmas pour traiter les résines, on parle couramment de traitement de "cure" des résines.

Ces procédés plasmas utilisent des conditions particulières (forte densité ionique, faible bombardement) qui diffèrent d'une étape de gravure. Il n'y a pas pendant ces étapes une gravure du matériau.

Les analyses chimiques (XPS et FTIR), combinées à des mesures ellipsométriques du film, ont permis de démontrer que le film de résine après de tels traitements de cure est formé de deux couches distinctes : une fine couche superficielle (de l'ordre de 10 nm) très riche en carbone, et dont la signature en XPS permet de dire qu'il se passe un phénomène dit de "graphitisation" en surface. La résine est également modifiée en profondeur sous cette couche. Les études FTIR ont permis de montrer que la résine 193 nm est fortement modifiée : on observe une perte du groupement protecteur, mais surtout une dégradation importante des groupements lactones riches en oxygène. Enfin la spectroscopie Raman a permis de montrer la présence d'atomes de carbones de types sp^2 au sein du film après un traitement HBr.

Aux vues de ces résultats, il a été nécessaire de poursuivre ces études afin d'expliquer les origines des modifications observées, notamment pour les modifications en volume. Le bombardement ionique de faible énergie ($\sim 15\text{eV}$) ne peut en effet pénétrer que sur une faible épaisseur (de l'ordre de 10 nm). Ainsi, l'action des émissions UV du plasma a été évaluée et il a été montré qu'ils jouaient un rôle majeur dans les modifications des résines 193 nm par les traitements de cure par plasma.

Enfin, le dernier objectif de cette thèse était de démontrer la capacité de ces traitements plasmas à être utilisés dans un procédé de fabrication microélectronique. Pour cela, l'effet de ces traitements a été évalué selon deux points : leur effet sur la vitesse de gravure et l'impact sur des motifs de résines avec notamment un problème majeur aujourd'hui et pour les technologies à venir : le transfert de la rugosité générée pendant l'étape de lithographie.

Les mesures des vitesses de gravure ont clairement montré que les traitements plasma étaient bénéfiques pour la résistance à la gravure des résines 193 nm. Le traitement HBr s'est révélé le plus efficace dans ce domaine par rapport au traitement argon. De plus, nous avons pu montrer que les UV jouaient un rôle, mais qu'une exposition au plasma dans son intégralité est requise pour renforcer la résine de façon optimale.

L'application de ces traitements plasma sur des lignes de résines ont permis de mettre en évidence une perspective particulièrement intéressante pour les technologies à venir : le LWR est fortement diminué après exposition par ces traitements, particulièrement dans le cas du traitement HBr. Une fois encore les UV du plasma jouent un rôle majeur, la réduction du LWR étant encore plus prononcée lorsque seuls ces UV sont mis en jeu. Nous avons pu montrer que le bombardement ionique de faible énergie pouvait avoir dans ce cas un effet antagoniste à l'effet lissant des UV sur le LWR.

Les traitements de cure par plasma représentent donc une voie particulièrement intéressante dans l'optique des technologies à venir. En effet, la réduction des épaisseurs de résine mises en jeu demandera des résines plus résistantes à la gravure. Les traitements plasma permettent de contrôler les dégradations subies par la résine pendant la gravure, afin de produire un matériau plus stable et éliminer les phénomènes qui conduisent à des dégradations des motifs pendant la gravure. Les traitements plasma représentent donc une réelle perspective, et ont l'avantage de ne nécessiter aucun équipement supplémentaire et de n'entraîner qu'une faible augmentation du temps de procédé.

Au-delà de cet aspect de stabilisation du matériau, ces procédés sont en outre capables de jouer positivement sur le LWR, qui est un problème majeur aujourd'hui et qui le sera plus encore pour les technologies futures. Aux vues des résultats présentés dans ce manuscrit, l'optimisation de ces procédés passera par le développement de traitements plasma présentant une forte émission des UV aux faibles longueurs d'onde, tout en limitant au maximum la formation de rugosité au sommet des motifs.

RESUME

Ce travail de thèse vise l'étude des interactions entre les plasmas utilisés en microélectronique et les résines à amplification chimique. Les procédés de fabrication employés en microélectronique nécessitent l'utilisation de matériaux polymères. Ces matériaux permettent dans un premier temps de définir des motifs représentant les différentes parties des composants électroniques, grâce à une étape de lithographie. Dans la suite du procédé de fabrication, ils jouent le rôle de masque afin de traiter les surfaces sous-jacentes aux endroits désirés. Une de ces étapes pour laquelle le polymère joue le rôle de masque est la gravure sèche par plasma, qui permet de transférer les motifs créés par lithographie dans le substrat et ainsi obtenir la structure du circuit intégré. Ainsi les résines employées doivent être suffisamment résistantes afin de remplir efficacement leur rôle de masque à la gravure.

L'objectif principal de ce travail de thèse a donc été d'étudier la résistance à la gravure des résines à amplification chimique de dernière génération (193 nm) afin de mettre en évidence les dégradations de ces matériaux pendant les étapes de gravure, et de trouver des moyens d'améliorer leur résistance. Dans un premier temps le comportement des résines 193 nm a été comparé à une résine de référence plus résistante. Des analyses physico-chimiques (FTIR, XPS, DSC et TGA) ont permis de mettre en évidence les faiblesses des résines 193 nm liées à leur structure acrylique.

La chimie des résines 193 nm étant complexe et devant répondre à de nombreux critères notamment pour l'étape de lithographie, il est préférable de les renforcer en tentant de contrôler les dégradations observées. Ainsi le deuxième objectif de la thèse a été d'étudier le renforcement des résines par des procédés plasma en utilisant des conditions particulières différentes des étapes de gravure. Les modifications spécifiques apportées par ces traitements sur les résines ont donc été mises en évidence, et le rôle prépondérant des émissions UV a notamment pu être prouvé.

Enfin ces traitements plasma ont été appliqués sur des lignes de résines afin de montrer le fort potentiel applicatif de ces procédés pour améliorer deux points critiques : la vitesse de gravure et la rugosité des motifs.

Mots clés: microélectronique, gravure plasma, résines à amplification chimique, résistance à la gravure, traitements plasma, rugosité

ABSTRACT

This work focuses on the study of the interactions between plasmas used in microelectronic processes and chemically amplified photoresists. The fabrication processes in microelectronic requires the use of organic polymers. In a first time, these materials are used to define the geometry of the final device during a lithography step. In the following of the fabrication process, the resist acts as a mask to allow selective treatment of the substrate underneath. One of these treatments is dry etching, a step which is used to transfer resist patterns into the substrate. As a consequence, the photoresists must be sufficiently resistant in order to correctly fulfill there role as etch mask.

The main objective of this work has been to deeply investigate the dry etch resistance of chemically amplified resists, and to propose a way to improve their stability during typical dry etch steps. We have studied the degradation of 193 nm photoresists exposed to various etch chemistries. Several characterization techniques employed (FTIR, XPS, DSC and TGA) have highlighted the weaknesses of 193 nm resists chemistries, due to their acrylic structures.

Controlling the resist degradations during etch being a major issue, we have deeply investigated the possibility of improving the resist etch behaviour by using plasma treatments prior to etching. These treatments are commonly referred to as "plasma cures". The specific modifications of the resist caused by these treatments have been clearly shown, and the major role played by the plasma UV emissions has been demonstrated.

Finally these treatments have been applied to resist profiles in order to show their strong potential in terms of industrial applications for sub-65 nm CMOS technologies. A positive effect has been shown on two major issues: the resist etch rate and the Line Width Roughness (LWR).

Key words: microelectronic, plasma etching, chemically amplified resists, etch resistance, plasma treatments, roughness