



HAL
open science

Etude du dégazage des résines pour les lithographies électronique et extrême ultraviolet

Armel-Petit Mebiene-Engohang

► **To cite this version:**

Armel-Petit Mebiene-Engohang. Etude du dégazage des résines pour les lithographies électronique et extrême ultraviolet. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAT001 . tel-01158145v2

HAL Id: tel-01158145

<https://theses.hal.science/tel-01158145v2>

Submitted on 25 Sep 2015

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Nano Electronique Nano Technologies (NENT)**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Armel-Petit MEBIENE-ENGOHANG

Thèse dirigée par **Jumana BOUSSEY (LTM/CNRS/UJF)**

Préparée au sein des **Laboratoires de lithographie du CEA-LETI** et du **LTM/CNRS** dans l'**École Doctorale Electronique, Electrotechnique, Automatique et Traitement du Signal (EEATS)**

Etude du dégazage des résines pour les lithographies électronique et extrême ultraviolet

Thèse soutenue publiquement le **09 Janvier 2015 à 10h30**, devant le jury composé de :

Mme Rachel AUZELY

Professeur à l'Université J. Fourier de Grenoble, Présidente et Examineur

M. Marc SMITS

Dr. Ingénieur à MAPPER Lithography à Delft (Pays-Bas), Examineur

M. Jacques LALEVEE

Professeur à l'Université de Haute-Alsace, Rapporteur

M. Jérôme PLAIN

Professeur à l'Université de Technologies de Troyes, Rapporteur

Mme Jumana BOUSSEY

Directrice de recherche au LTM-CNRS à Grenoble, Directrice de thèse

M. Laurent PAIN

Dr. Ingénieur Chercheur au CEA-LETI à Grenoble, Co-encadrant

M. Cédric MONGET

Dr. Manager R&D à STMicroelectronics à Crolles, Invité



A

*Mon Père, Salvador, et Ma Mère, Marie-Dolorès...
Pour leur amour et leur soutien indéfectibles et pour la vie qu'ils m'ont transmise*

Page de signalement

Résumé

La lithographie électronique multifaisceaux (ou multi e-beam) en cours de développement est pressentie comme une alternative à la photolithographie 193 nm à immersion (193i nm) pour la production des circuits intégrés des nœuds technologiques avancés (14 nm et au-delà). Elle se présente également comme un concurrent potentiel à la photolithographie sous rayonnement EUV (13,5 nm) qui, elle aussi, est en cours de développement. Cependant, le développement de cette technologie doit faire face à plusieurs obstacles. Parmi eux, on a la contamination des optiques électroniques induite par le redépôt des molécules dégazées de la résine au cours de l'exposition. Ces dépôts conduisent à la croissance d'une couche carbonée en surface et à l'intérieur des trous de ces optiques. Cette couche de contamination a tendance à diminuer la transmission des optiques et, par conséquent, diminuer les performances lithographiques de l'outil (débit, uniformité des CD, rugosité, etc.). Il est donc indispensable de comprendre les mécanismes qui gouvernent le dégazage et la croissance de la couche de contamination afin d'être en mesure de prédire son rôle sur les dérives des procédés et de l'équipement. Tel a été l'axe conducteur de ces travaux de thèse. Dans un premier temps, nous avons réalisé l'état de l'art des travaux déjà effectués dans le cas de la technique de lithographie EUV. Ensuite, nous avons conçu et fabriqué un banc de tests et développé, en parallèle, les méthodologies permettant de réaliser les études de dégazage des résines et de contamination induite sur des dispositifs simulateurs d'optiques électroniques, appelés « mimics ». Puis, dans les conditions opératoires similaires à la plateforme Matrix développée par *MAPPER Lithography*, nous avons évalué le dégazage des résines de différentes formulations et mesuré la contamination induite par chacune de ces formulations sur les mimics à l'aide du banc de tests développé. Enfin, nous avons proposé un modèle analytique permettant de prédire la croissance du film de contamination à l'intérieur des trous du mimic en fonction des paramètres d'exposition.

Mots clés : dégazage, contamination, résine, lithographies électronique et EUV, optique électronique

Abstract

The development of multiple e-beam lithography equipment is foreseen as an alternative to the 193i nm immersion photolithography for the advanced technological node (less than 14 nm). This next generation lithography is a potential challenger to the EUV (13.5 nm) lithography which is also under development. However, this technology faces important challenges in controlling the contamination of the electron optics due to the adsorption of molecules outgassed from resist under exposure and the subsequent formation of a carbonaceous film on optics surface. This contamination layer can lead to the transmission loss of the optics and, consequently, degrade the tool lithographic performances (throughput, CD uniformity, Line Width Roughness, etc.). It is thus important to understand the resist outgassing and induced contamination mechanisms in order to predict their effect on the process drifts. That was the driver axis of these thesis works. Firstly, we performed the state of the art related to the works already published in the EUV lithography case. Secondly, we designed and built-up an experimental setup and developed, in parallel, the methods allowing to study the mechanisms of resist outgassing and induced contamination on electron optics simulators, called "mimic". Thirdly, we assessed the outgassing of several resist formulations in the same operating conditions as in the Matrix platform developed by *MAPPER Lithography*. We also measured the induced contamination layer on the mimics for each resist formulation using the developed experimental setup. And finally, we proposed an analytical model that allows to predict the contamination film growth inside mimic holes during exposure.

Keywords: outgassing, contamination, resist, e-beam and EUV lithography techniques, electron optic

Thèse réalisée dans le cadre d'un accord CIFRE entre les laboratoires CEA-LETI et LTM-CNRS 17, avenue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9 et la société STMicroelectronics 850, rue Jean Monnet, 38926 Crolles Cedex

« Il y a quelque chose de pire que d'avoir une mauvaise pensée. C'est d'avoir une pensée toute faite. »

Charles Péguy

« Personne n'a jamais fait faillite parce qu'il dépensait trop en formation. »

Tom Peters

« L'illettré du futur ne sera pas celui qui ne sait pas lire. Ce sera celui qui ne sait pas comment apprendre. »

Alvin Toffler

Remerciements

Je remercie les dirigeants de la société STMicroelectronics et ceux du CEA-LETI et du LTM-CNRS ainsi que l'Association ANRT pour m'avoir permis de réaliser cette thèse dans le cadre d'une convention CIFRE. J'exprime ma reconnaissance à Olivier Joubert, Directeur du LTM-CNRS et à Laurent Pain, Directeur du LLIT-DRT-CEA-LETI de m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires respectifs.

J'exprime ma profonde gratitude à tous les membres du jury non seulement pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture de mon mémoire, mais aussi pour leur déplacement jusqu'à Grenoble. Je remercie M. Jacques Lalevée, Professeur à l'Université de Haute-Alsace, et M. Jérôme Plain, Professeur à l'Université de Technologie de Troyes, d'avoir accepté de juger mon travail en tant que rapporteurs. J'adresse mes remerciements également à Mme Rachel Auzely, Professeure à l'Université J. Fourier de Grenoble et M. Marc Smits, Dr. Ingénieur à MAPPER Lithography (Delft-Pays-Bas), qui ont accepté d'examiner mes travaux de thèse.

Merci à Philippe Michallon du LLIT-CEA-LETI pour m'avoir co-encadré pendant les deux premières années avant de passer le relais à Laurent Pain. Mes remerciements s'adressent aussi à Daniel Bensahel de STMicroelectronics pour son co-encadrement pendant ces deux premières années avant de passer, lui aussi, le relais à Cédric Monget. Je n'oublierai pas de dire aussi un grand merci à Raluca Tiron du LLIT pour son aide à mon arrivée et tous les conseils qu'elle m'a prodigués tout au long de cette thèse. Enfin, je termine ce paragraphe par l'encadrement le plus essentiel et la direction sans faille de ces travaux de thèse dont s'est chargé Jumana Boussey du LTM-CNRS. A cet effet, je te dis mille fois merci de m'avoir tenu la main pour avancer dans mon travail tout comme dans ma vie personnelle. Aussi, mille mercis de m'avoir encadré suffisamment pour apporter une plus-value à mon travail, tout en me laissant tous mes degrés de liberté pour que ce travail de thèse soit un produit « made in Mebiene-Engohang ». Ta gentillesse est sans limite et ton cœur immense.

Pour ce qui est du travail expérimental, je remercie Sylviane Cêtre pour m'avoir formé à l'équipement d'analyses TD-GC-MS, Nathalie Frolet pour la TGA, Sylvain David pour le FIB-SEM, Sébastien Labau pour les analyses XPS. Merci aussi à Marie-Line Pourteau et Jean-Christophe Marusic (les membres de la « *outgassing team* ») pour m'avoir aidé dans les manipulations sur le banc expérimental et à Ahmed Gharbi pour les coups de main qu'il m'a toujours donnés sur l'ellipsomètre *Woollam*. En plus de tous ceux qui viennent d'être cités, je ne n'oublie pas d'adresser mes remerciements aux autres membres de mes deux laboratoires d'accueil, même si je ne pourrai tous les citer : Julien, Sébastien, Jessy, Jonathan, Isabelle, Béatrice, Bernard, Ludovic, Maxime, Xavier, Karim, Idrissa, Farah, Cyrille L., Cyrille V., Arame, Cécile, Aurélien, Lucile, Armelle, Jérôme, Serge, Sylvaine, Malou, Valérie, Yorick, Christophe, ... pour le soutien qu'ils m'ont apporté et pour leur gentillesse et leur bonne humeur au quotidien. J'aimerais aussi remercier mes partenaires du projet *Imagine* hors de France : Takahiro, Akira et Yuwishi (Canon, Japon) ; Marco et Marc (Mapper, Pays-Bas), pour les idées et les discussions très fructueuses.

Je tiens aussi à remercier à mes amis : Julie dite *la chérie de moi-même*, Rodolphe dit *Le Philosophe*, Loane dit *mon SG*, Sérange dite *ma chérie*, Armide dite *la chérie*, Elysée, Arsène, Kenny dit *Le blue*, Dima dite *Mani*, Carinne, Stéphane, Latifa, Marc, Joseph dit *Nej*, Landry, Laetitia, Perra, Guy, Liziane dite *ma bleuzette*, Gabriel, Elvire, Grâce, Sylvain, Lesly, Wilwest, Lens pour leur soutien, leurs conseils, leur présence à mes côtés et, pour certains

d'entre eux, pour m'avoir aidé dans l'organisation de la partie la plus intéressante du jour de la soutenance, « le pot de thèse ».

Toute ma gratitude va également, bien sûr, à ma famille (Papa Obame, Maman Tina, Tonton Assou, Chantal, Estelle, Narcisse, Aimée, Marie, Maman Isabelle, Maman Chantal, Tonton Evévé, Maman Dindo, Alphonsine, Sandra, Belinda, Serge, Christian, John, Louis, Song Pilar, ...), à Agnès Pacye (ma fiancée), à Jean-Gontran (mon grand frère), à Jeanne-Rosine (ma grande sœur), à Salvador (mon père) et à Marie-Dolorès (ma mère). Ils m'aiment, me tiennent debout et me soutiennent sans condition.

N'ayant pas une mémoire infinie, je demande pardon à tous ceux qui ont été oubliés mais que je remercie du fond du cœur.

*A Armel-Rodrigue Edzome-Mebiene et Armel-Preston Mebiene-Engohang ...
Vous illuminez ma vie et vous êtes ma fierté !*

*A la mémoire de Virginie Oye-Engohang, Marie Ntsame-Biyang et Cyprien Ndong-Mba ...
Vous resterez à jamais dans mon cœur !*

Lexique

AMU	Atomic Mass Unit
ArF	Fluorure d'Argon
CAR	Chemically Amplified Resist
CCD	Charge Coupled Device
CD	Critical Dimension
CDU	Critical Dimension Uniformity
DNQ	Diazo Naphto Quinone
DP	Dual Patterning
DRAM	Dynamic Random Access Memory
DSA	Directed Self Assembly
DUV	Deep Ultra-Violet
e-beam	electron beam
EUV	Extrême Ultra-Violet
EUVL	Extreme Ultra-Violet Lithography
FC	Faraday Cup
FIB	Focused Ion Beam
GC	Gas Chromatography
HAMA	2-Hydroxy-2-Adamantane MethAcrylate
HSQ	Hydrogen SilsesQuioxane
IPA	Iso Propyl Alcohol
ITRS	International Technology Roadmap for Semiconductors
KrF	Fluorure de Krypton
LG	Leaving Group (Groupe partant ou groupe protecteur)
LIGA	Lithographie Galvanoformung Abformung (Procédé de fabrication par lithographie)
LWR	Line Width Roughness
m/z	Rapport Masse/Charge
MAMA	2-Méthyle-2-Adamantane MethAcrylate
MEB	Microscopie Electronique à Balayage (en anglais : SEM)
MES	Multiplicateur d'Electrons Secondaires
MIBK	Methyl IsoButyl Ketone
ML2	Mask Less Lithography
Mo/Si	Molybdène/Silicium
MP	Multiple Patterning
MS	Mass Spectrometry

NA	Numerical Aperture
NIST	National Institute of Standards and Technology
OPC	Optical Proximity effect Correction
PAB	Post Application Bake
PAG	Photo Acid Generator
PEB	Post Exposure Bake
PGME	Propylene Glycol Methyl Ether
PGMEA	Propylene Glycol Methyl Ether Acetate
PHS	Poly Hydroxy Styrene
PMMA	Poly Methyl MethAcrylate
QMS	Quadrupole Mass Spectrometer
R&D	Recherche et Développement
RET	Resolution Enhancement Techniques
RGA	Residual Gas Analyzer
SCCM	Standard Cubic CentiMeter
SE	Spectroscopic Ellipsometry
SEM	Scanning Electron Microscopy
SRC	Synchrotron Radiation Center
TD	Thermo Desorption
TD-GC-MS	Couplage en série Thermo-Désorption, Chromatographie en phase Gazeuse et Spectrométrie de Masse
TGA	Thermo Gravimetric Analysis
TMAH	Tetra Methyl Ammonium Hydroxyde
UV	Ultra-Violet
WS	Witness Sample
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XUV	Rayonnement X-Ultra-Violet
αGBLMA	α - γ -Butyro Lactone MethAcrylate

Table des matières

Table des matières

Page de signalement	iii
Remerciements	ix
Lexique	xi
Introduction générale.....	xxiii
Chapitre 1. Lithographie : ses enjeux et ses défis.....	1
1.1. Introduction	1
1.2. Lithographie UV profonde (DUV : Deep UV)	2
1.2.1. Principe de la photolithographie.....	2
1.2.2. Scanner	3
1.2.3. Résolution.....	4
1.2.3.1. Diminution de la longueur d'onde	5
1.2.3.2. Augmentation de l'ouverture numérique NA	6
1.2.3.3. Diminution du facteur k_1	7
1.2.4. Autres critères d'une étape de lithographie	8
1.2.4.1. La dimension critique	8
1.2.4.2. Uniformité des CD	8
1.2.4.3. Fenêtre de procédé	9
1.2.4.4. Rugosité	10
1.2.5. Résines à amplification chimique : <i>CAR (Chemically Amplified Resist)</i>	10
1.2.5.1. Composition des résines à amplification chimique	11
1.2.5.2. Réaction d'amplification chimique.....	13
1.2.5.3. Sensibilité et contraste	13
1.2.5.4. Résines à amplification chimique 193 nm	15
1.3. Directives fixées par l'ITRS.....	17
1.4. Techniques de lithographie émergentes	20
1.4.1. La lithographie EUV ou EUVL.....	20
1.4.1.1. Principe	20
1.4.1.2. Sources de rayonnement EUV	21
1.4.1.3. Optiques et masques	22
1.4.2. La lithographie électronique, ML2 ou e-beam	24
1.4.2.1. Principe	24
1.4.2.2. Différentes techniques de lithographie électronique.....	25
1.4.3. Lithographie électronique multifaisceaux par Mapper Lithography.....	27
1.5. Problématique de dégazage de résines sous insolation.....	28

1.6. Cadre et objectif de l'étude.....	30
1.7. Conclusion	31
1.8. Références.....	32
Chapitre 2. Dégazage de résines en lithographie EUV : état de l'art.....	39
2.1. Introduction	39
2.2. Spécifications de dégazage requises	40
2.3. Evaluation du dégazage des résines EUV.....	41
2.3.1. Dispositif expérimental	41
2.3.2. Principaux résultats	43
2.4. Evaluation de la contamination des optiques EUV	44
2.4.1. Dispositifs expérimentaux	45
2.4.2. Principaux résultats	47
2.4.3. Nettoyage des optiques contaminées en lithographie EUV	49
2.5. Conclusion	51
2.6. Références.....	52
Chapitre 3. Dispositifs expérimentaux : techniques utilisées et banc développé.....	59
3.1. Introduction	59
3.2. Techniques d'analyse et de caractérisation.....	60
3.2.1. Spectrométrie de masse (MS).....	60
3.2.1.1. Principe	61
3.2.1.2. Description.....	61
3.2.2. Analyse thermogravimétrique (TGA)	64
3.2.3. Thermodésorption – Chromatographie gazeuse – Spectrométrie de masse.....	65
3.2.3.1. Thermodésorption (TD)	66
3.2.3.2. Chromatographie en phase gazeuse (GC).....	66
3.2.4. Ellipsométrie spectroscopique.....	67
3.2.5. La spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	69
3.2.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)	69
3.3. Banc de tests de dégazage de résines à 5 keV	71
3.3.1. Description générale.....	71
3.3.2. Calibration du banc	74
3.3.2.1. Mesure de la vitesse de pompage.....	74
3.3.2.2. Calibration du spectromètre de masse quadripolaire (QMS).....	77
3.3.2.3. Stratégie d'écriture pour contrôler la dose d'exposition.....	80
3.4. Conclusion	88
3.5. Références.....	89
Chapitre 4. Evaluation du dégazage des résines sous bombardement électronique	93

4.1. Introduction	93
4.2. Définition du taux de dégazage électronique d'une résine	94
4.2.1. Qu'est-ce que le dégazage ?	94
4.2.2. Quantification du dégazage des résines sous bombardement électronique.....	94
4.3. Etudes expérimentales de dégazage de résines	96
4.3.1. Etudes thermogravimétriques des résines modèles	97
4.3.1.1. Protocole expérimental	97
4.3.1.2. Résultats d'analyses thermogravimétriques.....	97
4.3.2. Identification des composés de dégazage par TD-GC-MS	100
4.3.2.1. Protocole expérimental	100
4.3.2.2. Identification du dégazage des résines modèles	101
4.3.2.3. Identification du dégazage des résines e-beam	104
4.3.3. Mesure « in situ » du dégazage de résines par QMS.....	105
4.3.3.1. Protocole expérimental	105
4.3.3.2. Résultats d'analyses QMS	106
4.4. Conclusion	110
4.5. Références.....	111
Chapitre 5. Etude de la contamination des optiques électroniques	115
5.1. Introduction	115
5.2. Modélisation analytique de la croissance de la contamination.....	116
5.2.1. Théorie de la croissance du film de contamination	116
5.2.2. Calcul théorique de la pression des hydrocarbures.....	119
5.2.3. Calcul de la conductance du gap situé entre le wafer et le mimic.....	122
5.3. Evaluation expérimentale de la contamination des mimics	126
5.3.1. Protocole expérimental.....	126
5.3.2. Résultats de tests de contamination	128
5.3.2.1. Composition élémentaire de la couche de contamination.....	128
5.3.2.2. Taux de croissance du film de contamination.....	129
5.3.3. Vérification de la robustesse du modèle.....	133
5.3.3.1. Expériences supplémentaires	133
5.3.3.2. Discussion	135
5.4. Lien entre le dégazage et la contamination induite	136
5.5. Conclusion	139
5.6. Références.....	140
Conclusion générale	143
Table des figures.....	147
Annexes	155

Introduction générale

Introduction générale

Il y a exactement 56 ans, le circuit intégré, aussi appelé puce électronique, fut inventé par l'américain Jack Kilby (ancien ingénieur en électronique de la compagnie *Texas Instruments*). Un circuit intégré est un dispositif complexe comportant des millions de transistors interconnectés. Cette invention est à l'origine de l'accroissement, de façon exponentielle, de l'industrie de la microélectronique et de bouleversements économiques et sociétaux sans équivalent. En effet, elle a rendu possible le développement d'ordinateurs toujours plus puissants, des télécommunications, de l'informatique, des logiciels, des cartes à puce, etc. Depuis lors, le nombre de transistors par puce électronique n'a cessé d'augmenter afin d'améliorer les performances et fonctionnalités de ces appareils. Il est dédoublé tous les deux (2) ans à coût constant (*loi de Moore*). Cela a amené les industriels de la microélectronique à réduire la taille des transistors et accroître leur densité d'intégration pour augmenter leurs fonctionnalités. La réduction des dimensions permet de produire des circuits réalisant des tâches plus complexes, plus rapidement et à moindre coût. Cette course à la miniaturisation n'a été possible qu'en poussant les limites du procédé de fabrication des puces électroniques. Le procédé de fabrication d'un circuit intégré peut être décomposé en une succession d'étapes : préparation du substrat, lithographie, gravure, implantation, etc. Ces étapes peuvent être répétées plusieurs fois jusqu'à obtenir le composant électronique prêt à l'emploi. L'étape clé qui a permis de réduire la dimension des motifs est la lithographie. Elle représente environ 40% du coût total de fabrication et plus de 50% des sous-étapes du procédé. Etymologiquement, la lithographie signifie « écrire dans la pierre » : du grec « λιθος » lithos (pierre) et « γραφειν » graphein (écrire).

La photolithographie (ou lithographie optique) a toujours été la principale technique utilisée par les industriels car elle permet d'atteindre un débit d'exposition de plaquettes très élevé (plus de 100 plaquettes exposées par heure) comparé aux autres techniques de lithographie existantes (moins d'une plaquette par heure). Elle s'est toujours adaptée aux différentes technologies depuis 1960 où la largeur des motifs était de 10 μm jusqu'aujourd'hui où elle permet de résoudre les motifs de 22 nm grâce à ses constantes améliorations. Les premières améliorations ont consisté à diminuer les longueurs d'onde d'exposition. Elles en sont passées de 436 nm à 365 nm, puis 248 nm et enfin 193 nm aujourd'hui. Les récentes améliorations telles que l'introduction de la photolithographie par immersion et la technologie *multiple patterning* (MP) ont également permis de repousser, encore plus loin, les limites de la photolithographie 193 nm actuellement utilisées dans l'industrie. Aujourd'hui, cette solution industrielle a atteint ses limites en termes de résolution et n'est donc plus adaptée pour résoudre les motifs de plus faibles dimensions (<16 nm) et pour suivre la course à la miniaturisation. Une rupture technologique est donc nécessaire pour continuer à soutenir les besoins de l'industrie microélectronique en termes de diminution des dimensions des motifs.

Les nouvelles techniques de lithographie dites « émergentes », telles que la lithographie EUV (Extrême Ultra-Violet, 13,5 nm) et la lithographie multifaisceaux électroniques, sont à l'étude pour incarner cette rupture. Elles fonctionnent dans un environnement sous ultravide ($\sim 10^{-7}$ mbar). Généralement, le remplacement d'une technique de lithographie par une nouvelle s'accompagne, en parallèle, des développements de nouvelles formulations de résine. Ces développements sont indispensables pour répondre aux objectifs de résolution, de rugosité et de sensibilité fixés par l'ITRS (*International Technology Roadmap for Semiconductors*).

Les résines développées pour les techniques de lithographie EUV et multifaisceaux électroniques sont similaires à celles utilisées actuellement pour la photolithographie 193 nm. Ce sont des résines à amplification chimique. Elles sont constituées d'une base polymère acrylate ou copolymère hydroxy styrène/acrylate, d'un composé photo/électro-générateur d'acide (PAG) et des additifs dilués dans un solvant. Le principe d'amplification chimique a été introduit pour la première fois au passage des longueurs d'onde d'exposition de 365 nm à 248 nm car les résines existantes (type *Novalac*, base polyphénol) étaient devenues trop absorbantes du nouveau rayonnement d'exposition. Ces résines sont réputées pour être fortement sensibles aux photons EUV et aux électrons.

En effet, lorsque qu'un film de résine à amplification chimique est bombardé par un faisceau de photons EUV ou d'électrons, le PAG absorbe une partie de l'énergie du faisceau incident pour ainsi se décomposer afin de libérer un acide. Cet acide diffuse dans le film de résine pour réagir avec les chaînes du polymère afin de le déprotéger. Il en résulte alors la formation des composés hydrocarbonés de faible taille. Ces composés sont volatiles et peuvent diffuser hors du film de résine pour se redéposer sur les surfaces des systèmes optiques incorporés dans les outils de lithographie. Ce phénomène est connu sous le nom de « **dégazage des résines** ». Il conduit à la formation d'une couche carbonée qui modifie l'état de surface des optiques de projection (dans le cas de la lithographie EUV) et obstrue les trous des optiques électroniques (dans le cas la lithographie multifaisceaux électroniques). Ces modifications dégradent progressivement les performances lithographiques des équipements au fil des expositions. Ce phénomène de dégazage constitue une réelle problématique parmi toutes celles rencontrées dans le développement des techniques de lithographies EUV et multifaisceaux électroniques.

L'étude des mécanismes qui gouvernent ce phénomène de dégazage et la contamination induite sur les optiques électroniques est au cœur de ces travaux de thèse. Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration industrielle portée par le CEA-Leti, appelée IMAGINE. L'objectif de cette collaboration consiste à soutenir le développement de la lithographie électronique multifaisceaux autour de la solution *MAPPER Lithography* pour son éventuelle introduction en milieu industriel. Les travaux de cette thèse s'articulent autour de cinq (5) chapitres.

Le premier chapitre établit les enjeux de la lithographie et décrit la technique de photolithographie UV profonde. Il met également en perspective deux techniques de lithographies émergentes et présente la problématique de dégazage des résines, commune à ces deux technologies.

Le deuxième chapitre fait l'état de l'art des études de dégazage des résines déjà réalisées dans le cas de la lithographie EUV. Les principaux résultats de ces travaux sont présentés et discutés dans ce chapitre.

Les techniques d'analyse et de caractérisation utilisées et le banc expérimental développé au cours de cette thèse sont présentés et décrits dans le chapitre 3. Les méthodologies développées pour la calibration du banc de tests sont également présentées dans les détails dans ce chapitre.

La suite de ce mémoire (chapitre 4) s'attache à répondre à la problématique de dégazage des résines testées au cours de ces travaux de thèse. Il s'agit dans ce chapitre de comprendre les mécanismes physicochimiques qui gouvernent le processus de dégazage des résines sous

bombardement électronique. Les études préliminaires réalisées avec les résines dites « modèles » vont nous permettre de comprendre l'impact du type d'exposition sur le mécanisme de dégazage et la contribution de chaque constituant de la résine. Les résultats de ces premières études seront mis à profit pour réaliser les études d'identification et de quantification des espèces dégazées des résines dites « commerciales ». Le but étant d'identifier les mécanismes qui régissent le dégazage et d'en proposer un schéma de principe clair.

Quant au cinquième (5^e) chapitre de ce manuscrit, il est consacré à l'étude de la cinétique de croissance de la couche de contamination dans les trous des simulateurs d'optique électronique induite par le dégazage des résines sous insolation électronique. Pour ce faire, nous avons développé un modèle au cours de cette thèse pour prédire cette cinétique de croissance. Les principaux résultats expérimentaux obtenus en faisant varier les paramètres d'exposition et en utilisant différentes résines sont discutés et comparés à ceux prédits par le modèle.

Chapitre 1

La lithographie : ses enjeux et ses défis

1

La lithographie : ses enjeux et ses défis

Sommaire

1.1. Introduction	1
1.2. Lithographie UV profonde (DUV : Deep UV)	2
1.2.1. Principe de la photolithographie.....	2
1.2.2. Scanner	3
1.2.3. Résolution.....	4
1.2.4. Autres critères d'une étape de lithographie	8
1.2.5. Résines à amplification chimique : <i>CAR (Chemically Amplified Resist)</i>	10
1.3. Directives fixées par l'ITRS.....	17
1.4. Techniques de lithographie émergentes	20
1.4.1. La lithographie EUV ou EUVL.....	20
1.4.2. La lithographie électronique, ML2 ou e-beam	24
1.4.3. Lithographie électronique multifaisceaux par Mapper Lithography.....	27
1.5. Problématique de dégazage de résines sous insolation.....	28
1.6. Cadre et objectif de l'étude.....	30
1.7. Conclusion	31
1.8. Références.....	32

1.1. Introduction

Depuis l'invention du circuit intégré en 1958, la surface des transistors n'a cessé de diminuer. En 1965, Gordon E. Moore prédit que le nombre de transistors par circuit de même taille allait doubler, à prix constants, tous les ans [Schaller, 1997]. Cette prédiction, fondée sur un constat empirique, est appelée « loi de Moore ». En 1975, Moore la réévalua en portant à deux (2) ans le rythme de dédoublement du nombre de transistors des microprocesseurs sur une puce. Cette loi de Moore n'a cessé d'être vérifiée jusqu'aujourd'hui.

Elle a entraîné, en effet, une réduction constante des dimensions des motifs afin d'augmenter les performances des circuits intégrés par l'accroissement de leur densité d'intégration à coûts de fabrication constants. Il a ainsi été possible de les utiliser dans un nombre toujours plus grand d'applications. Poussé par ces avancées, le marché du semi-conducteur a été multiplié par trois (3) tous les huit (8) ans. La lithographie, qui est une des étapes clés du processus de fabrication des transistors a été le vecteur qui a permis de suivre

cette évolution. Une histoire de la microélectronique est présentée dans le livre de P. Matherat apparu en 2010 aux Editions universitaires européennes [Matherat, 2010].

Il existe plusieurs techniques de lithographie. La plus couramment utilisée aujourd'hui dans l'industrie des circuits intégrés est la photolithographie utilisant une source Laser ArF émettant à 193 nm. Cette technique de lithographie est présentée dans le sous-chapitre 1.2 suivant.

1.2. Lithographie UV profonde (DUV : Deep UV)

1.2.1. Principe de la photolithographie

La lithographie consiste à reproduire l'information codée représentant un élément du circuit, appelé « motif » et dessiné sur un masque, dans une résine en vue de la transférer dans un substrat (aussi appelé wafer ou plaque, dans ce manuscrit) par des procédés de gravure, d'implantation ou de dépôt. Il s'agit d'une étape clef de la réalisation de tout dispositif en microélectronique. Car, sa capacité de résolution fixe les dimensions minimales qu'il est possible d'atteindre et décide, par conséquent, du facteur de miniaturisation de toutes nouvelles architectures de composants intégrés.

Un procédé lithographique se compose de trois (3) étapes principales : étalement (ou couchage) de la résine sur le substrat, exposition du film de résine et développement. En photolithographie, le vecteur d'information permettant le transfert des motifs dans la résine est le photon. Un film de résine photosensible, étalé en surface d'un wafer lors de l'étape de couchage, est exposé avec un flux de photons à travers un masque. Ce dernier, composé de zones opaque et transparente (vis-à-vis de la longueur d'onde des photons utilisés), assure une exposition sélective du film de résine. Cette étape est appelée : étape d'exposition. Dans les zones exposées, les photons réagissent chimiquement avec la résine et induisent une modification locale de sa solubilité. Les motifs sont ensuite révélés par trempage dans une solution appropriée, appelée « développeur ». C'est l'étape de développement.

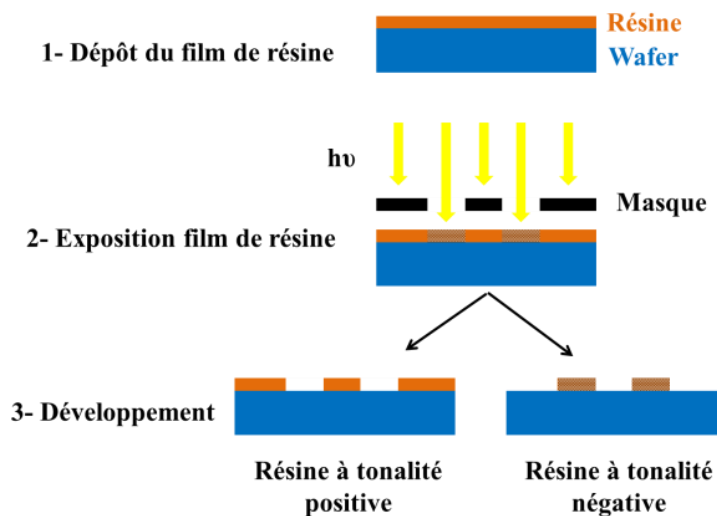


Figure 1-1 : Schéma du procédé de lithographie optique, avec une résine à tonalité positive ou négative

Il existe deux catégories de résine : les résines à tonalité positive et les résines à tonalité négative. Pour les résines à tonalité positive, la zone exposée devient soluble dans le développeur et est retirée sélectivement lors de l'étape de développement, alors que pour les résines à tonalité négative, la partie exposée devient insoluble dans le développeur. Le schéma de principe d'un procédé de lithographie est présenté en Figure 1-1.

La mise en œuvre de ce principe n'est pas aisée. Elle fait appel à différentes disciplines scientifiques (chimie, optique) et connaissances techniques (micromécanique, automatisme, technique de vide) et nécessite, selon la nature de l'usage, des procédés de contrôle et de métrologie appropriés. Une description exhaustive de différents types de photolithographie et de son évolution depuis les années 1970 peut être trouvée dans le chapitre [Bandelier et al., 2010] de l'ouvrage [Landis, 2010], par exemple.

La section 1.2.2 présente le schéma de principe d'un système de photolithographie par projection, appelé aussi « scanner ».

1.2.2. Scanner

La lithographie par projection a émergé dans les années 90, à la suite des lithographies par contact et par proximité [Thompson et al., 1983]. Dans cette technique, le masque se trouve à plusieurs centimètres de la plaque évitant ainsi toute contamination du masque par le film de résine comme dans les systèmes de lithographie par proximité et par contact. Le schéma de principe d'un outil de photolithographie par projection en milieu « sec » est présenté sur la Figure 1-2-a. Sur cette figure, on peut distinguer quatre parties principales :

- **Le système d'illumination** : il est constitué d'une source optique monochromatique et d'un condenseur. La source lumineuse émet un rayonnement contrôlé en intensité à une longueur d'onde spécifique, notamment 193 nm qui est la solution lithographique actuelle la plus avancée. Ce rayonnement traverse ensuite un condenseur dont le rôle est de collecter, filtrer et focaliser le rayonnement issu de la source.
- **Le masque (ou réticule)** : il est souvent constitué d'une plaque de quartz carrée dont une face a été structurée au préalable par la lithographie à écriture directe (optique ou électronique) suivie d'une étape de gravure. Il comporte le dessin qui sera reproduit au final au niveau de la plaque, grossi d'un facteur 4 (ou 5).
- **La lentille de projection** : elle collecte les ordres diffractés du rayonnement électromagnétique à la sortie du masque et focalise l'image ainsi formée, appelée « image aérienne », sur la surface du wafer avec une réduction de 4 (ou 5).
- **Le porte-substrat** : il est embarqué dans l'équipement. L'image du masque, de taille maximale $26 \times 32 \text{ mm}^2$ après réduction, est imprimée sur la plaquette immobile. Cette image est répétée pour recouvrir toute la surface de la plaquette par déplacements précis, dans le plan perpendiculaire au faisceau, du porte-substrat motorisé.

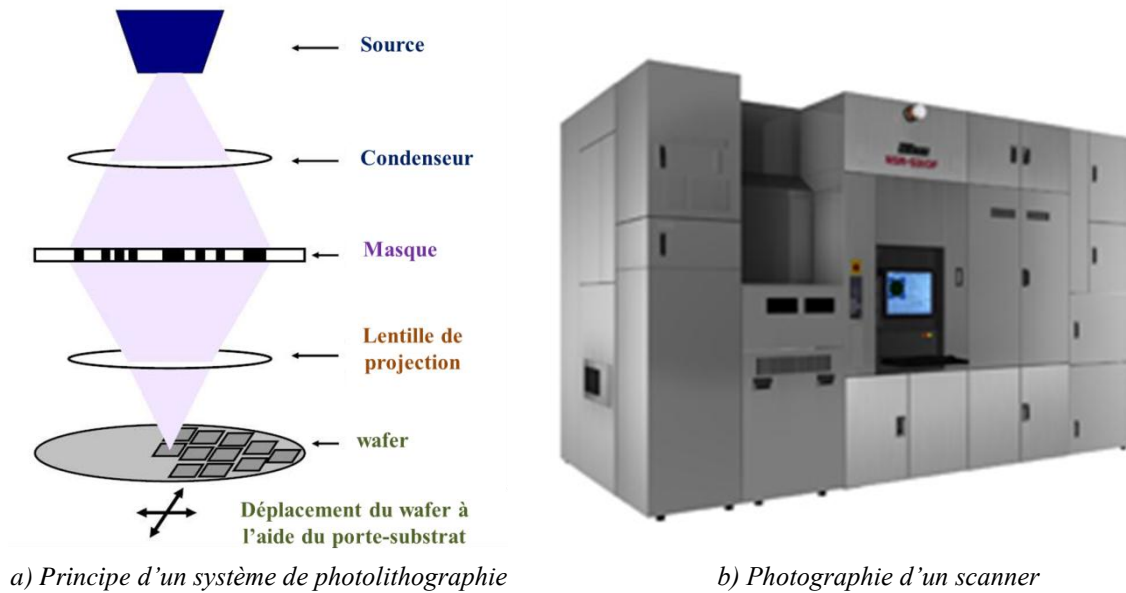


Figure 1-2 : a) Représentation schématique d'un outil de lithographie en milieu « sec », extraite de [Voisin, 2007] - b) Photographie d'un scanner de Marque Nikon (modèle : NSR-S310F)

La limite de résolution d'un système lithographique reste aujourd'hui le principal critère pour caractériser un procédé lithographique. Elle est décrite dans la section 1.2.3 ci-après. Toutefois, sa vitesse d'écriture doit correspondre aux besoins de l'industrie en termes de débit de production. Ce critère est principalement fonction de la sensibilité du film de résine au cours de l'insolation. La sensibilité d'un film de résine correspond à l'énergie par unité de surface (ou dose d'exposition) qu'un scanner doit fournir pour obtenir, après développement, un transfert de l'image du masque dans le film de résine. Plus la résine est sensible, plus la dose d'exposition à appliquer pour obtenir une image est faible, ce qui équivaut à un temps d'exposition plus court et donc une vitesse d'écriture plus grande. A titre d'exemple, les systèmes de photolithographie utilisés pour la réalisation des circuits du nœud 28 nm peuvent exposer 250 wafers de 300 mm par heure. Les autres paramètres qui influencent la vitesse du procédé de lithographie sont liés aux caractéristiques mécaniques du scanner et notamment aux déplacements du support porte-substrat.

1.2.3. Résolution

La limite de résolution d'un système optique est la plus petite dimension qu'il peut résoudre. En lithographie, la résolution représente la plus petite dimension d'un motif (un espace ou un trou) qu'un outil d'exposition est capable d'imprimer dans un film de résine. Elle dépend de la source d'illumination, du système optique et du facteur représentatif du procédé. Elle est caractérisée par la formule simplifiée du premier critère de Rayleigh [Levinson, 2005] suivante :

$$R = k_1 * \frac{\lambda}{NA} \quad (\text{Équation 1-1})$$

Où, R est la résolution, k_1 est une constante (qui varie entre 0,25 à 1) déterminée par les paramètres du procédé (type de masque, type d'illumination, performance de la résine, etc.), λ

est la longueur d'onde de la source lumineuse utilisée pour insoler le film de résine et NA est l'ouverture numérique de l'optique de projection.

Pour que la lithographie puisse suivre la feuille de route, imposée par l'industrie de la microélectronique, qui consiste à doubler le nombre de transistors intégrés dans un circuit tous les deux ans en maintenant un coût de production constant, il est nécessaire de diminuer en permanence la dimension des motifs sur les plaques et donc sur les masques et d'améliorer les systèmes optiques et la résolution des résines. Le critère de Rayleigh permet donc d'expliquer le sens des améliorations apportées [Rothschild, 2005] à la photolithographie conventionnelle pour diminuer R . Ces améliorations consistent en la diminution de la longueur d'onde d'exposition λ , en l'augmentation de l'ouverture numérique NA et en la diminution du facteur k_1 . L'ensemble des solutions visant à améliorer le facteur k_1 sont groupées sous la thématique RET (*Resolution Enhancement Techniques*) [Liebmann, 2003].

Ainsi, la lithographie a permis de réduire la dimension des grilles des transistors de quelques micromètres ($\sim 3 \mu\text{m}$) à une dizaine de nanomètres aujourd'hui ($\sim 16 \text{ nm}$). Les solutions ayant permis l'amélioration de la résolution sont décrites ci-dessous.

1.2.3.1. Diminution de la longueur d'onde

Elle était la solution technique la moins coûteuse et la plus facile à mettre en œuvre pendant une quarantaine d'années. C'est la raison pour laquelle les longueurs d'onde d'insolation sont devenues de plus en plus petites. Par exemple, les premières générations de lithographie reposaient sur des lampes à vapeur de mercure émettant dans le domaine des UV moyens et proches (longueurs d'onde de 436 nm et 365 nm, respectivement). Au milieu des années 90, la photolithographie s'est tournée vers les UV profonds avec des lasers excimères KrF émettant à 248 nm. De nos jours, en vertu de leur faible longueur d'onde d'émission (193 nm), des lasers ArF sont utilisés.

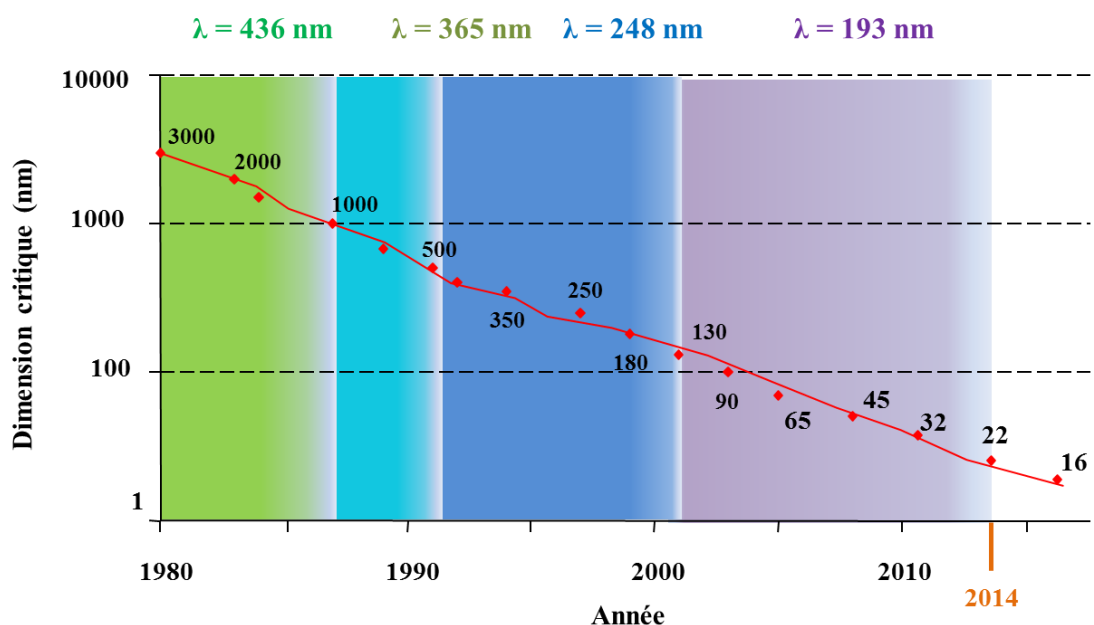


Figure 1-3 : Graphique représentant l'évolution des dimensions critiques imprimées dans la résine avec les différentes longueurs d'onde utilisées depuis les années 80 jusqu'à aujourd'hui

Ce changement a permis la réduction des dimensions imprimées dans la résine selon les attentes de l'industrie en termes de résolution. La Figure 1-3 montre, par exemple, la décroissance continue de ces dimensions depuis les années 80 jusqu'à aujourd'hui et l'évolution des longueurs d'onde utilisées.

Pour continuer à améliorer la résolution en diminuant la longueur d'onde, les industriels s'orientent désormais vers la lithographie Extrême Ultra-Violet (EUV) qui repose sur l'utilisation de longueur d'onde de 13,5 nm. Cette dernière génération de lithographie est actuellement en cours de développement et sera décrite dans la section 1.4.1 de ce chapitre.

La diminution de la résolution a également été obtenue grâce à l'augmentation de l'ouverture numérique de l'optique de projection. Cette solution est présentée ci-après.

1.2.3.2. Augmentation de l'ouverture numérique NA

L'ouverture numérique représente la capacité de l'optique de projection à collecter les rayons incidents diffractés avec un angle inférieur ou égal à $2*\theta$ (Cf. Figure 1-4). Elle est définie par l'équation (Équation 1-2) ci-dessous :

$$NA = n * \sin\theta \quad (\text{Équation 1-2})$$

Où, θ est l'angle d'ouverture de la lentille de projection et n est l'indice optique du milieu.

L'augmentation de NA s'est réalisée au départ par le développement de lentilles de projection de plus en plus performantes avec les diamètres de plus grande taille, et donc de plus grande ouverture numérique pouvant aller jusqu'à 0,93. Par la suite, l'introduction de la lithographie par immersion l'a également permise. Cette technique consiste à imaginer à travers un milieu liquide possédant un indice optique de réfraction plus élevé que l'air ($n > 1$).

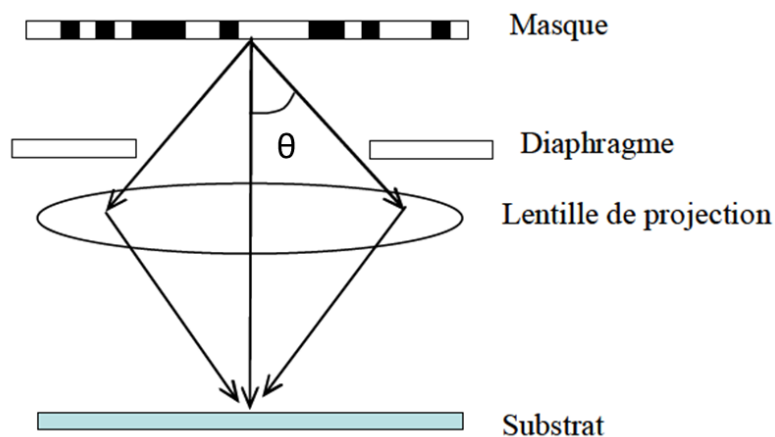


Figure 1-4 : Schéma du système de projection optique, extrait de [Jouve, 2006]

Le liquide utilisé pour les premières générations de lithographie à immersion est l'eau (indice optique 1,44 à 193 nm). Cette technique est sensible aux défauts comme la présence de microbulles d'air ou de particules à l'intérieur du film de fluide. Elle est aujourd'hui la technique la plus résolutive utilisée en production dans l'industrie microélectronique. La Figure 1-5 donne la représentation schématique du système de projection d'un outil de photolithographie à immersion.

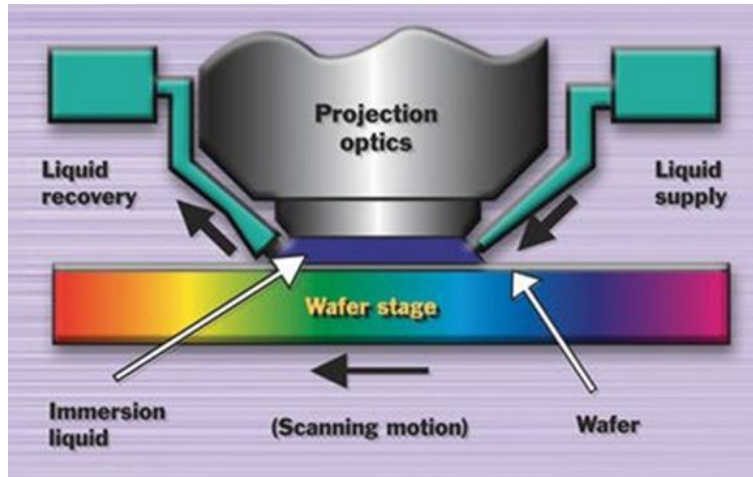


Figure 1-5 : Représentation schématique du système de projection d'un outil de photolithographie à immersion avec présence du liquide d'immersion entre le wafer et la dernière lentille de projection

L'amélioration de la résolution s'est également faite avec la diminution du facteur k_1 qui dépend du procédé d'imagerie. Cette solution est présentée ci-après.

1.2.3.3. Diminution du facteur k_1

La diminution du facteur k_1 a été assurée d'abord par l'utilisation de résines plus résolventes permettant d'imager des motifs de bonne qualité. Ensuite, elle a été diminuée par l'amélioration du type d'illumination qui est passé des sources dites « conventionnelles » aux sources hors axe (sources annulaire et quadripolaire), paramétrique puis pixélisée montrées en Figure 1-6. L'amélioration des masques et la correction des effets de proximité (OPC, *Optical Proximity Effect Correction*), qui consiste en une modification géométrique des motifs du masque pour compenser la perte d'information, ont aussi permis de diminuer le facteur k_1 . Tous ces changements ont permis de diminuer k_1 jusqu'à une valeur de 0,25.

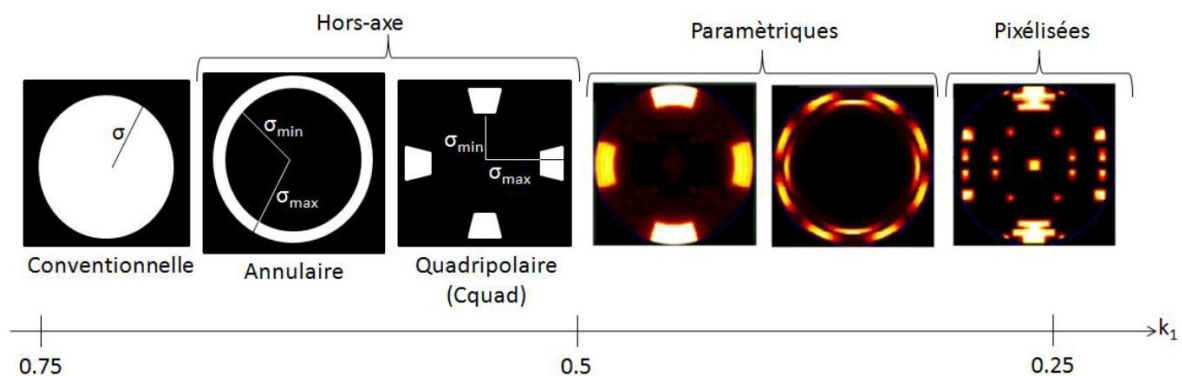


Figure 1-6 : Différents types d'illumination utilisées en lithographie optique, extrait de [Zeggaoui, 2011]

L'introduction de la technologie « Multiple Patterning (MP) » comme piste d'optimisation a aussi permis de diminuer le facteur k_1 . Avec cette technologie, l'étape de lithographie unique est remplacée par une succession d'étapes lithographiques dont le but consiste à obtenir le motif final, comme illustré sur la Figure 1-7. Le cas le plus simple de la technologie MP est le « Double Patterning (DP) » qui a permis de diminuer k_1 jusqu'à 0,22. L'utilisation

de cette technologie (DP ou Triple Patterning) avec les scanners 193 nm est envisagée pour le nœud technologique 16 nm [ITRS, 2012].

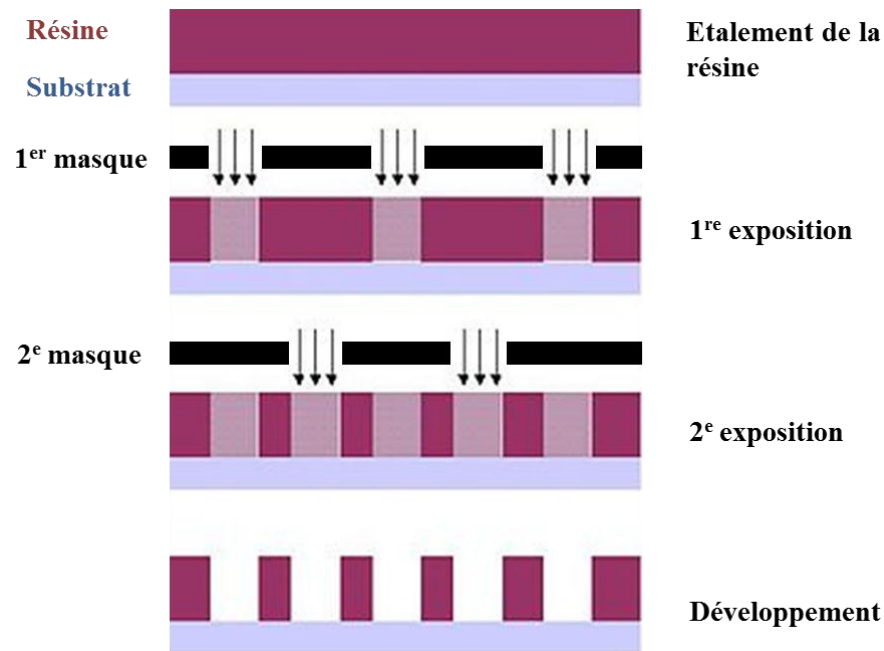


Figure 1-7 : Représentation schématique simplifiée de la technologie Double Patterning

D'autres critères, tout aussi importants, permettant de caractériser un procédé lithographique sont exposés dans la section 1.2.4 suivante.

1.2.4. Autres critères d'une étape de lithographie

La validité d'un procédé lithographie est caractérisée par un ensemble de critères. Quelques-uns de ces critères sont présentés ci-après.

1.2.4.1. La dimension critique

La dimension critique ou CD (*Critical Dimension*) correspond à la largeur minimale des motifs exposés. Il peut s'agir d'une largeur de ligne, de tranchée ou un diamètre de trou de contact ou de la taille d'un plot. Elle est définie dans le cahier des charges suivi par le concepteur du circuit intégré et doit, in-fine, être obtenue dans la résine après les étapes d'exposition et de développement. En pratique, elle est alors généralement vérifiée par une mesure non destructive par microscopie électronique à balayage (CD SEM), méthode connue pour sa rapidité de mise en œuvre.

1.2.4.2. Uniformité des CD

L'uniformité des dimensions critiques, CDU, quantifie la dispersion des valeurs de largeurs de motifs mesurées pour un même motif, dans un lot d'expériences comparables. Il s'agit souvent de la dispersion observée sur un même wafer, en différentes localisations. Elle

est généralement donnée à 3σ et constitue également un critère essentiel d'une étape de lithographie.

1.2.4.3. Fenêtre de procédé

Les erreurs de focalisation sur le substrat (defocus) ont comme origine les fluctuations du plan focal image du scanner (focus), la variation de l'épaisseur de la résine sur le substrat ou encore la topographie du substrat. Elles induisent une perte de contraste de l'image aérienne (répartition spatiale de l'intensité lumineuse correspondant à l'image des motifs du masque qui doit être projetée dans le film de résine) et donc dégradent la qualité d'impression des motifs dans le film de résine.

Afin de caractériser la robustesse d'un procédé photolithographique donné, des tests sont effectués en faisant varier la distance focale F de la dernière lentille et la dose d'exposition D . La dose et la distance focale varient autour du couple de valeurs permettant de développer les motifs aux dimensions visées.

La fenêtre de procédé correspond à la plage de variation de D et de F pour avoir une valeur de largeur de motif cible (CD_{cible}) comprise dans l'intervalle $CD_{cible} \pm \Delta CD$, où ΔCD représente la marge acceptée à l'intérieur de laquelle la valeur de CD_{cible} garantit le bon fonctionnement du dispositif. Plus la plage de variation de distance focale et de dose d'exposition est large, plus le procédé est robuste. En général, la marge des CD obtenus est fixée à $\pm 10\%$ ($\Delta CD = 10\%$ à 3σ) comme le veut l'industrie microélectronique.

En pratique, l'analyse de l'impression des motifs par rapport à la fenêtre de procédé se déduit à partir des courbes de Bossung (cf. Figure 1-8). Ces courbes représentent la variation du CD d'un motif cible donné en fonction de la dose et du focus. De telles courbes permettent de déterminer la sensibilité des structures aux variations du procédé et de connaître la fenêtre et la robustesse de celui-ci. Si les courbes sont très incurvées alors le motif sera très sensible à la position du plan focal. Et si elles sont très espacées, alors le motif sera très sensible aux variations de dose.

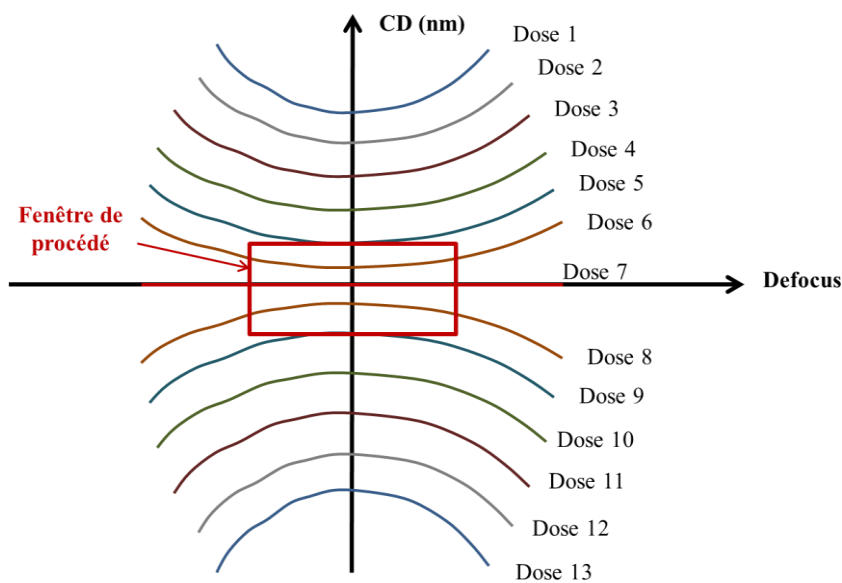


Figure 1-8 : Allure des courbes de Bossung qui représentent la variation de la dimension critique d'un motif donné en fonction du focus et de la dose d'exposition

1.2.4.4. Rugosité

La rugosité de bord des motifs nuit aux performances électriques des dispositifs créés, tels que les transistors. Elle est, en effet, à l'origine de phénomènes de court-circuit, d'augmentation de tension de seuil et de génération de bruit électrique [Kim et al., 2004]. Elle est en générale générée lors de l'étape de lithographie et elle est ensuite transférée dans l'empilement technologique par l'étape de gravure.

Il existe plusieurs types de rugosité. En lithographie, la rugosité généralement prise en compte est celle définie par LWR (*Line Width Roughness*) obtenue par 3σ où σ est l'écart type de la dimension critique (CD) mesurée le long d'une ligne :

$$LWR = 3\sigma = 3 \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (CD_i - \overline{CD})^2}{n}} \quad (\text{Équation 1-3})$$

La Figure 1-9 illustre la méthode de calcul de la rugosité de largeur de ligne.

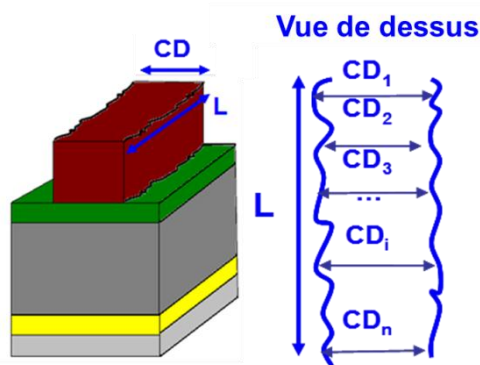


Figure 1-9 : Représentation de la LWR d'une ligne de résine

La rugosité est généralement augmentée par l'étape de gravure à cause de la faible résistance des résines 193 nm au plasma fluorocarboné souvent utilisé dans les procédés de gravure. Cependant, de nombreuses études [Ando et al., 2007; Bazin, 2009; Mahorowala et al., 2005] ont montré que l'utilisation de certains traitements plasma, connus sous le nom de plasma « cure », permettent non seulement de réduire la rugosité des résines après l'étape de lithographie mais aussi d'améliorer leur résistance à la gravure. L'ITRS fixe pour objectif une rugosité maximale tolérable de l'ordre de 10% du CD cible ce qui se traduit, pour les nœuds technologiques avancés (16 et 14 nm, par exemple), par des valeurs de l'ordre du nanomètre. Le respect de ce critère, ainsi que les limites des techniques de métrologie utilisées, représentent de gros défis à la communauté de la microélectronique.

La description des résines utilisées pour les procédés lithographiques DUV est faite dans la section 1.2.5 suivante.

1.2.5. Résines à amplification chimique : CAR (*Chemically Amplified Resist*)

Les résines à amplification chimique ont vu le jour au début des années 1980 avec l'arrivée des sources émettant dans l'UV profond. Car, les résines déjà existantes (résines *Novalac* à

base polyphénol) étaient moins sensibles et trop absorbantes à ces nouvelles longueurs d'onde (248 nm et 193 nm). Ce passage à la lithographie UV profond a donc nécessité de développer des résines à la fois transparentes et plus sensibles grâce notamment au concept d'amplification chimique. Ce concept repose sur la génération, par un seul photon, de plusieurs événements chimiques.

La composition, la réaction d'amplification chimique et les notions de sensibilité et contraste d'une résine à amplification chimique sont décrites respectivement dans les sous-sections 1.2.5.1, 1.2.5.2 et 1.2.5.3.

1.2.5.1. Composition des résines à amplification chimique

Les résines à amplification chimique sont généralement constituées d'un polymère de base, d'un photogénérateur d'acide (PAG) et de différents additifs dilués dans un solvant.

Le polymère :

C'est le squelette de la résine. Il doit être transparent à la longueur d'onde d'exposition. Le polymère représente environ 95 % de la masse sèche du film de résine. Il est composé de plusieurs monomères (Cf. Figure 1-10) qui remplissent chacun une fonction précise (stabilité thermique, adhérence au substrat, résistance à la gravure). Des exemples de monomères utilisés pour les résines 193 nm peuvent être trouvés dans le chapitre [Jouve et al., 2010] de l'ouvrage Lithographie [Landis, 2010].

Le groupement protecteur présent sur la matrice polymère permet d'inhiber la dissolution du film de résine dans le développeur aqueux lorsque celui-ci n'est pas exposé. Le film de résine perd cette propriété pendant la réaction d'amplification chimique (Cf. sous-section 1.2.5.2).

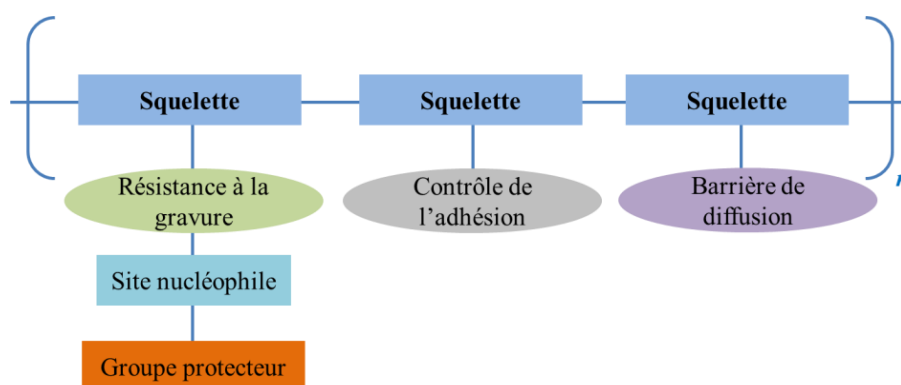


Figure 1-10 : Représentation de la structure ramifiée de la matrice d'une résine à amplification chimique

Le solvant :

Le polymère de la résine est dilué dans un solvant (le plus souvent le PGMEA, Propylène Glycol Méthyle Ether Acétate). Cette dilution permet l'étalement, par centrifugation (en anglais, spin-coating), de films minces de résine [Jouve et al., 2010]. Après le dépôt, le solvant est éliminé par évaporation pendant l'étape de recuit post-centrifugation (ou PAB : Post Application Bake) et ne contribue quasiment plus aux étapes suivantes. Il représente en

général 90 % de la masse totale de la solution initiale de la résine et joue un rôle essentiel pour l'étalement et l'uniformité du film de résine final.

Le PAG :

Il permet la réaction d'amplification chimique et doit satisfaire plusieurs critères tels que :

- une absorption à la longueur d'onde d'exposition ;
- un rendement quantique élevé pour garantir une bonne sensibilité ;
- une réactivité élevée avec le groupement protecteur de la résine afin d'augmenter la sensibilité de la résine et réduire la dose d'exposition ;
- un volume hydrodynamique adapté pour un meilleur contrôle de sa migration dans le film de résine et une chaîne de réactions uniformément réparties ;
- une grande solubilité dans la matrice polymère.

Généralement, le PAG est présent en très faible quantité (moins de 5%) dans le film de résine et ses propriétés absorbantes affectent peu la transparence totale du film de résine. De nombreux PAG mis en œuvre dans la formulation des résines commerciales sont à base de sels d'oniums (PAG de type ionique) tel que le triphényl sulfonium perfluoro -1-butanesulfonate (Cf. Figure 1-11).

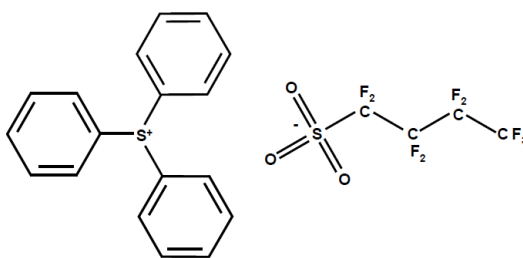


Figure 1-11 : Exemple de structure d'un PAG ionique utilisé dans les résines à amplification chimique 193nm. Grâce à son cycle aromatique, il va absorber le rayonnement UV auquel il est soumis afin de se dissocier pour donner un acide

Il existe également des PAG non ioniques, tel que le bis (cyclohexyl sulfonyl) methane présenté sur la Figure 1-12.

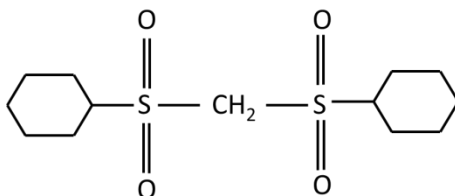


Figure 1-12 : Exemple de structure d'un PAG covalent, bis(cyclohexylsulfonyl) methane

Les additifs :

Les formulations des résines photosensibles commerciales possèdent de nombreux additifs présents en très faibles quantités. Ces additifs jouent plusieurs rôles dans la formulation de la

résine. Ils permettent de contrôler la diffusion latérale de l'acide photogénéré, d'améliorer les propriétés filmogènes de la résine telle que l'adhérence du film de résine sur le substrat, de stabiliser la formulation de la résine ou de modifier les propriétés optiques de la résine par l'ajout de colorants par exemple.

1.2.5.2. Réaction d'amplification chimique

Lorsque la résine est exposée au rayonnement UV ou au flux d'électrons, le PAG présent dans la résine réagit avec les photons ou les électrons et libère un acide (représenté par H^+). A cette étape du procédé, aucune modification des propriétés de dissolution de la résine n'a encore eu lieu. C'est au cours d'une seconde étape d'activation thermique (PEB, *Post Exposure Bake*) que l'acide libéré va diffuser et catalyser une première réaction chimique. Au cours de cette réaction, l'acide réagit avec le site nucléophile du polymère pour libérer le groupement protecteur (résines à tonalité positive). Un nouvel acide, généré à la fin de cette première réaction, va réagir avec un autre site nucléophile de la matrice entraînant ainsi des réactions en cascade pour que toute la matrice polymère soit déprotégée dans les zones exposées (Cf. Figure 1-13). Cette réaction en cascade conduit à la création de groupements polaires hydrophiles dans les zones exposées de la matrice polymère permettant ainsi au film de résine de devenir soluble dans le développeur aqueux.

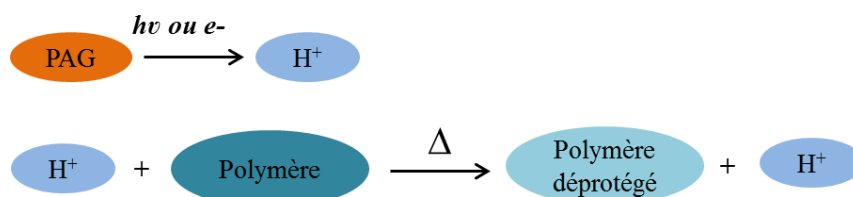


Figure 1-13 : Représentation schématique du mécanisme d'amplification chimique. Le PAG présent dans le film de résine réagit avec les photons ($h\nu$) ou des électrons (e^-) pour donner un acide (H^+). Cet acide libéré catalyse la réaction de déprotection de certains sites du polymère sous activation thermique (Δ). Le polymère se trouve déprotégé lors de cette étape et un nouvel acide est créé.

Les résines 248 nm et 193 nm ont été développées pour ce type de mécanisme, elles sont donc remarquablement sensibles au rayonnement d'exposition. Avec une énergie d'accélération des électrons de 5 keV par exemple, la sensibilité des CAR est inférieure à $10 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ tandis que celle des résines non amplifiées (polymère de la résine est dégradé par scission directe des chaînes) est supérieure à $30 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ [Rio, 2010].

Au cours d'une réaction d'amplification chimique, une seule molécule acide peut déprotéger de 500 à 1000 sites de la matrice polymère [Mortini, 2001]. Le contrôle dimensionnel des motifs est, cependant, rendu plus difficile par la diffusion de l'acide des zones exposées vers les zones non exposées. Néanmoins, cette diffusion est limitée par la présence du quencher, un additif basique introduit en petite quantité dans la formulation de la résine, qui neutralise dans les zones non exposées, l'acide provenant des choses exposées.

1.2.5.3. Sensibilité et contraste

Les résines à amplification chimique doivent répondre à plusieurs critères. Elles doivent, par exemple, être suffisamment **sensibles** aux photons et aux électrons pour réduire les temps d'exposition et donc améliorer la productivité finale du procédé lithographique.

Un autre critère auquel les résines à amplification chimique doivent répondre est le **contraste**. Afin de minimiser la contribution des ordres de diffraction non collectés par les optiques de projection, les résines doivent avoir un comportement dit “à seuil” c’est-à-dire que les réactions chimiques doivent s’amorcer très rapidement dès l’atteinte d’une dose dite « seuil ». Le contraste de la résine « γ » traduit alors l’efficacité de ce comportement “à seuil”.

Pour être la plus performante en termes d’imagerie, la résine exposée doit présenter le meilleur contraste possible (valeur de contraste élevée). Cette propriété est évaluée en mesurant l’épaisseur de résine restante après exposition et développement en fonction de la dose d’exposition [Levinson, 2005].

La valeur du contraste γ d’une résine (de tonalité positive ou négative) es déterminée par la pente de la courbe selon l’équation [Rai-Choudhury, 1997] suivante :

$$\frac{e}{e_0} = \gamma * \ln\left(\frac{D_0}{D}\right) \quad (\text{Équation 1-4})$$

Où, e est l’épaisseur du film de résine après exposition et développement, e_0 est l’épaisseur du film de résine initial, D est la dose d’exposition appliquée et D_0 est la dose à laquelle toute l’épaisseur du film est développée.

Un exemple de courbes de contraste d’une résine positive dédiée à la lithographie électronique (résine commerciale ZEP-520A) obtenues avec trois conditions de développement différentes est reporté sur la Figure 1-14. Ces courbes de contraste montrent clairement que la valeur du contraste dépend également des conditions de procédé dont celles de développement appliquées au cours du procédé lithographique.

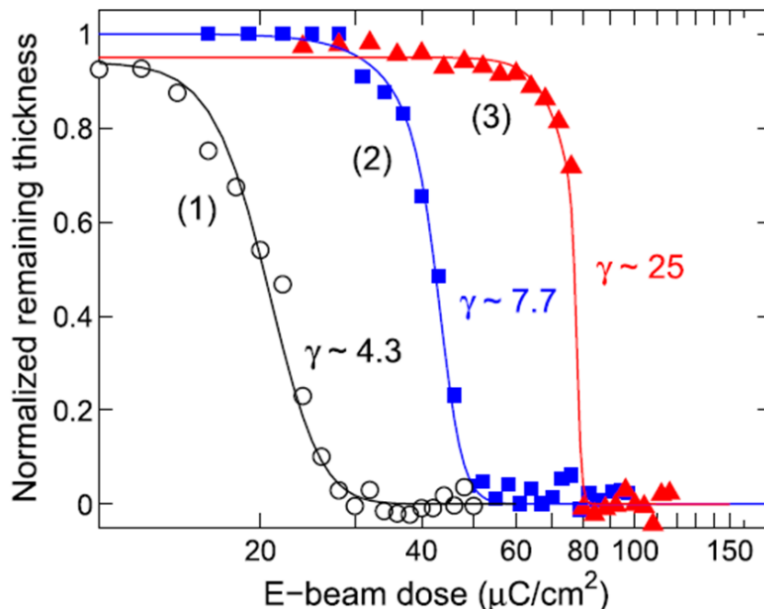


Figure 1-14 : Courbes de contraste pour trois conditions de développement différentes de la résine ZEP étalée sur le substrat avec une épaisseur de 110nm : (1) développement standard pendant 10s avec un rinçage au MIBK (Methyl Iso Butyl Ketone) pendant 30s, (2) développement froid (6°C) pendant 10s avec un rinçage au MIBK pendant 15s and (3) développement froid (6°C) sous ultrasons avec un rinçage à l’IPA (Iso Propyl Alcool), extraite de [Tobing et al., 2013]

Les résines à amplification chimique développées pour la technique de lithographie 193 nm sont présentées dans la sous-section 1.2.5.4 suivante.

1.2.5.4. Résines à amplification chimique 193 nm

Les premières résines à amplification chimique présentaient une faible absorption à 248 nm et une bonne résistance aux étapes de gravure grâce à la présence de cycle aromatique (ou benzénique), comme illustré en Figure 1-15.

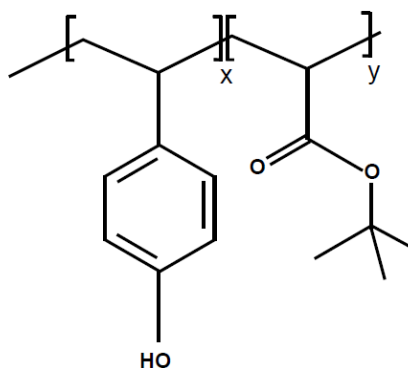


Figure 1-15 : Exemple de structure des résines 248nm à base de Poly(Hydroxy Styrène) (PHS)

La transition de la photolithographie aux longueurs d'onde de 248 nm à 193 nm a nécessité le développement de nouvelles plates-formes chimiques.

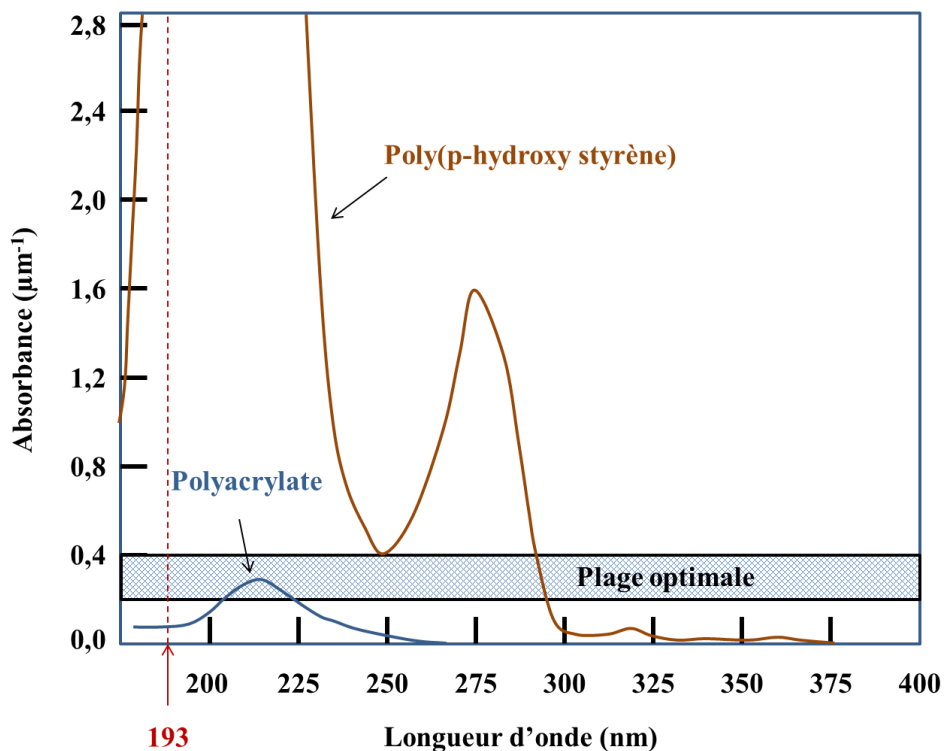


Figure 1-16 : Absorbance par unité de longueur (μm^{-1}) du poly(hydroxy styrène) et du polyacrylate en fonction de la longueur d'onde, extraite de [Rai-Choudhury, 1997]

La matrice polymère de poly (hydroxy styrène) couramment utilisée pour la lithographie 248 nm devient en effet trop absorbante pour être utilisée à la longueur d'onde de 193 nm. De ce fait, les profils dans le film de résine auraient une pente non acceptable pour transférer le motif dans le substrat. Ceci s'explique par la forte absorption des longueurs d'onde autour de 193 nm par les doubles liaisons C=C du cycle benzénique. Les résines à base d'acrylique ont alors suscité un fort intérêt du fait de leur transparence à cette longueur d'onde. Des spectres d'absorbance du PHS et polyacrylate sont présentés sur la Figure 1-16.

Les travaux de Kunz et son équipe [Kunz et al., 1993] du MIT Lincoln Laboratory en collaboration avec IBM ont permis la réalisation de la première résine 193 nm présentée en Figure 1-17. Cette résine présente trois monomères qui ont pour fonction de participer à la réaction d'amplification chimique et d'améliorer l'adhésion de la résine sur le substrat et sa solubilité dans le développeur. L'inconvénient de cette résine est sa faible résistance à la gravure du fait de l'absence des cycles aromatiques.

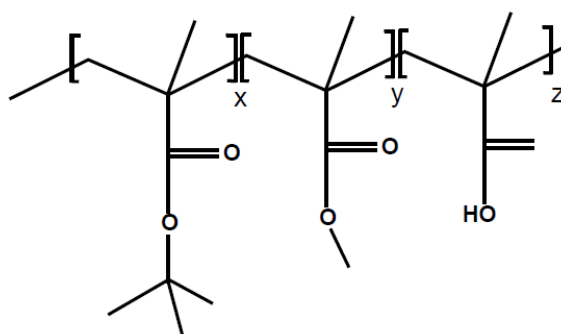


Figure 1-17 : Première génération de résines 193nm d'IBM [Kunz et al., 1993].

Les résines à base d'esters alicycliques de méthacrylates ont, par la suite, été développées par Kaimoto et son équipe [Kaimoto et al., 1992] de chez Fujitsu dans le but de pallier ce manque de résistance à la gravure. Ces résines sont composées de deux groupements : le méthacrylate d'adamantyle pour améliorer la résistance à la gravure et le méthacrylate portant un groupement lactone pour contrôler la solubilité de la résine. Une description de la résine AZ/Clariant, issue de cette famille de résines CAR 193 nm est présentée sur la Figure 1-18.

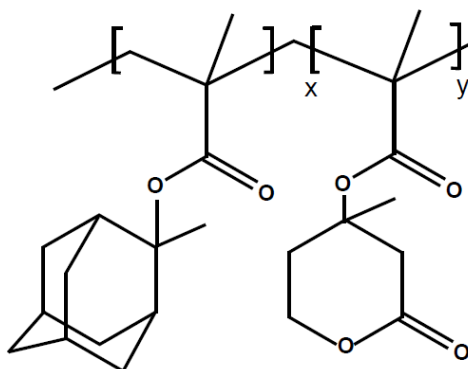


Figure 1-18 : Résine 193nm AZ/Clariant

D'autres polymères présentant des similitudes avec cette famille de résine ont été développés. La structure de ces polymères, schématisée sur la Figure 1-19, présente trois groupements latéraux :

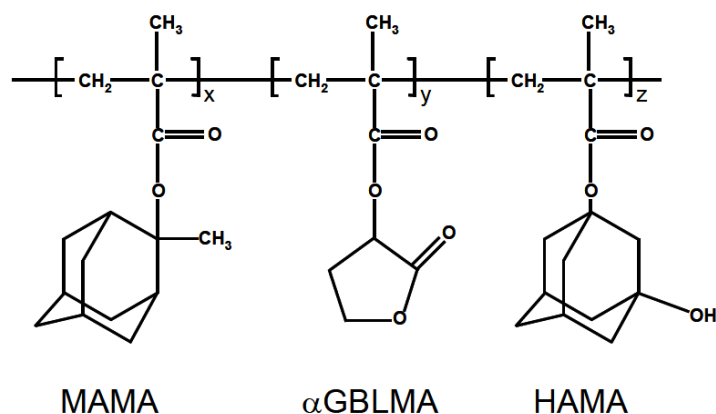


Figure 1-19 : Structure chimique d'une résine 193 nm constituée du groupement méthyl adamantane (MAMA), du groupement lactone (α GBLMA) et du groupement polaire (HAMA)

Le groupement protecteur MAMA (2-méthyle-2-adamantane méthacrylate) : Ce groupement possède à la fois un groupe protecteur (2-méthyle-2-adamantane) et un site nucléophile (méthacrylate). Le groupe protecteur permet d'inhiber la dissolution de la matrice polymère. Quant au site nucléophile, il participe à la réaction d'amplification chimique en présence de l'acide généré par le PAG. Le groupement MAMA participe également à l'amélioration de la résistance de la résine lors des étapes de gravure.

Le groupement lactone α GBLMA (α - γ -butyrolactone méthacrylate) : il améliore la solubilité de la résine dans le développeur et joue un rôle dans le contrôle des températures caractéristiques (déprotection thermique et transition vitreuse) du film de résine.

Le groupement HAMA (2-hydroxy-2-adamantane méthacrylate) : c'est un groupement polaire permettant une meilleure adhésion de la résine sur le substrat. Il aide également à renforcer la résistance de la résine à la gravure.

La lithographie est une étape très importante dans le processus d'élaboration d'un transistor (composant de base d'un circuit intégré). Ses évolutions ont permis de diminuer continuellement la taille de grille des transistors en suivant les directives fixées par l'ITRS (*International Technology Roadmap for Semiconductors*). Ces directives sont présentées dans le sous-chapitre 1.3 suivant.

1.3. Directives fixées par l'ITRS

La feuille de route publiée par l'ITRS [ITRS, 2012] et constituée d'un ensemble de documents rédigés par un groupe d'experts désigne des objectifs techniques à atteindre pour soutenir l'évolution de l'industrie de la microélectronique.

L'ITRS vise à assurer la progression des performances des circuits intégrés pour répondre à la demande du marché en termes de rapidité et de capacité de mémoire de ces derniers dans le but de satisfaire les enjeux sociétaux de demain. L'ITRS, dans le respect de la loi de Moore, définit donc les critères pour améliorer les performances des circuits intégrés. Ces critères sont définis pour les différentes étapes de réalisation d'un circuit intégré, notamment pour la lithographie. Cette dernière étant l'étape qui définit la dimension des motifs à

fabriquer ; c'est aussi elle qui régit la réduction des dimensions ainsi que l'augmentation de la densité d'intégration des composants sur une puce.

A ce jour, les motifs de plus petites dimensions fabriqués en production sont des grilles des transistors du nœud technologique de 22 nm [Demerjian, 2012]. Ils sont fabriqués avec la technique de lithographie 193 nm à immersion [Shroff, 2009] en *Double Patterning* (DP).

Pour satisfaire aux besoins agressifs actuels de résolution et trouver un remplaçant à la lithographie 193 par immersion, différentes solutions techniques ont été identifiées par la feuille de route de l'ITRS et sont en phase de développement R&D. Ces solutions sont présentées dans les graphiques de la Figure 1-20. Les chiffres indiqués à gauche de ces graphiques représentent les nœuds technologiques (en nanomètres). Ces derniers peuvent être définis comme étant la dimension critique de la grille des transistors. Les courbes verte et bleue correspondent respectivement aux dimensions critiques qui devront être atteintes pour les mémoires *flash* et *DRAM*.

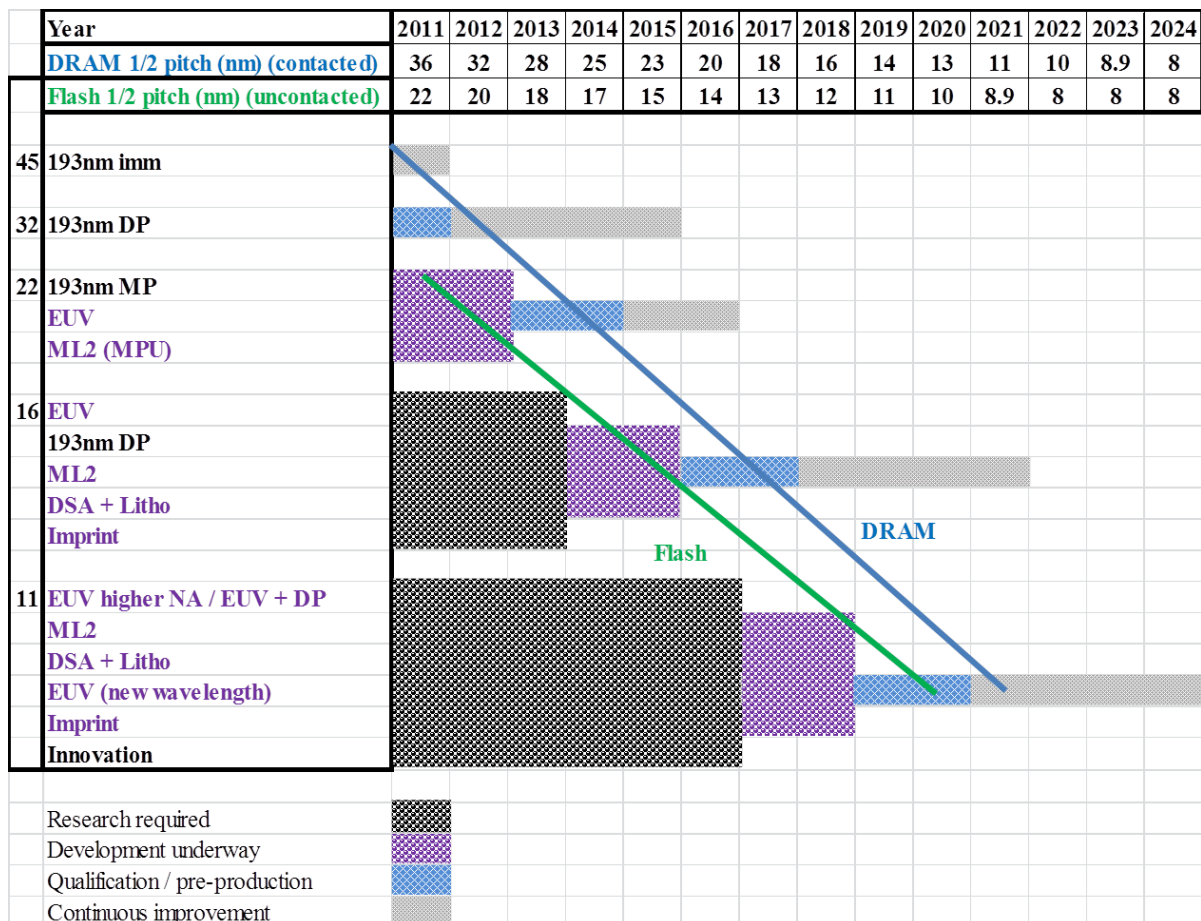


Figure 1-20 : Solutions technologiques envisagées par l'ITRS pour les nœuds technologiques futurs [ITRS, 2012]

Ce tableau identifie pour chaque nœud technologique les techniques de lithographie possibles qui pourront être utilisées en production :

- 193 nm Imm (193 nm à immersion) : c'est la photolithographie actuelle avec $\lambda=193$ nm en milieu liquide et une ouverture numérique de 1,35. Elle est la technologie de référence avec une productivité de plus de 200 plaques/heure ;

- 193 nm DP (Dual Patterning) : cette technique permet d'améliorer la résolution de la lithographie 193 nm immersion qui est limitée fondamentalement autour de 38 nm. Deux étapes de lithographies 193 nm immersion entrecoupées d'une étape de gravure permettent de réaliser des circuits intégrés avec des niveaux de résolution plus agressifs autour de 16 nm. Cette technique est totalement opérationnelle et maîtrisée, mais au prix d'une complexification des étapes technologiques (plusieurs étapes de lithographie et de gravure) et d'un coût de production plus élevé. Cette technique a été introduite pour des nœuds technologiques de 32 nm.
- MP (Multiple Patterning) : il s'agit d'une extension de la stratégie double patterning au triple, voire quadruple patterning. Cette solution est envisagée pour poursuivre la demande en très haute résolution. Les coûts de fabrication de cette option deviennent prohibitifs. Elle pourra être utilisée dans le cas où aucune nouvelle solution de lithographie avec des performances meilleures que la lithographie 193 nm à immersion n'atteint la maturité industrielle.
- EUV ou EUVL (*Extreme Ultra-Violet Lithography*) : c'est une technique lithographique qui utilise les longueurs d'onde extrême ultra-violet, prévu actuellement à 13,5 nm (Cf. section 1.4.1).
- ML2 : MaskLess Lithographie, lithographie sans masque, lithographie électronique ou lithographie e-beam (Cf. section 1.4.2).
- DSA (*Directed Self Assembly*) : cette technique de lithographie très haute résolution (sub-10 nm) est basée sur les propriétés d'auto organisation, en nanostructures périodiques de certains copolymères à blocs [Liang et al., 2002]. Cet auto-assemblage s'effectue librement dans le film de résine et permet d'obtenir, après enlèvement sélectif d'une phase du copolymère, un réseau de motifs nanométriques de différentes formes (cylindre, ligne ou sphère). Cependant pour les utiliser dans la réalisation de circuits intégrés, ils doivent être associées avec une première lithographie qui permettra de canaliser ou guider l'auto-assemblage final du polymère afin de réaliser le dessin souhaitée. Il s'agit donc d'une solution de lithographie complémentaire qui peut réduire les schémas d'intégration proposés dans le cas des solution 193 nm MP [Tiron et al., 2012].
- Imprint ou la lithographie par nano-impression : Cette technologie est basée sur la réplification de motifs fabriqués à l'échelle 1 sur un moule maître, dans une résine UV sensible ou thermoplastique [Chou et al., 1996]. Elle est déjà utilisée pour la fabrication des nano-dispositifs pour les applications mécaniques, électriques, optiques, photoniques et biologiques. En théorie, la résolution de cette technique est dictée par celle du moule maître. Le niveau de résolution atteint par cette technique est très bon [Lu et al., 2010; Gates et al., 2005]. Cependant, la nano-impression présente encore un trop fort taux de défauts pour être considérée comme une solution industrielle pleine et entière pour la fabrication des circuits intégrés.

On peut remarquer qu'à partir du nœud 11 nm, la solution optique utilisée aujourd'hui dans l'industrie n'est plus envisagée par l'IRTS. Une rupture technologique est donc attendue pour soutenir le besoin de diminution des dimensions de l'industrie de la microélectronique. Plusieurs techniques de lithographie dites « émergentes », telles que la lithographie EUV et la lithographie e-beam, sont donc à l'étude dans l'esprit de combiner haute résolution et fort

débit. Dans le sous-chapitre 1.4 suivant, nous présentons les principales caractéristiques de chacune de ces techniques candidates pour les nœuds technologiques futurs.

1.4. Techniques de lithographie émergentes

Généralement, pour toutes les techniques de lithographies émergentes, de nouvelles formulations de résines doivent être développées parallèlement au développement des outils d'exposition. Ces développements sont nécessaires pour potentiellement optimiser et satisfaire les objectifs de résolution, de rugosité des flancs et de sensibilité requis par l'ITRS.

En outre, on remarque que les résines couramment utilisées aujourd'hui en lithographies EUV et e-beam sont très proches voire identiques à celles utilisées pour la photolithographie 193 nm [Wu et al., 2007]. Elles sont à amplification chimique et constituées d'une base polymère acrylique ou PHS/acrylique, hormis le PMMA (*poly methylmethacrylate*) et le HSQ (*hydrogen silsesquioxane*) qui sont des résines sans amplification chimique et fréquemment utilisées dans les laboratoires.

1.4.1. La lithographie EUV ou EUVL

1.4.1.1. Principe

Le domaine spectral du rayonnement EUV s'étend sur une plage de longueur d'onde de 0,2 à 100 nm. Elle regroupe le rayonnement X mou dont les longueurs d'onde sont comprises entre 0,2 et 30 nm et le rayonnement XUV compris entre 30 et 100 nm. L'énergie des photons EUV est de l'ordre d'une centaine d'électronvolts. L'appellation du rayonnement EUV est apparue récemment avec l'émergence de la nouvelle génération de photolithographie à 13,5 nm pour éviter toute confusion avec la lithographie utilisant les rayons X durs impliquée dans les procédés de microfabrication de type LIGA [Wu et al., 2007].

Cette technique de photolithographie, qui est une extension ultime de la loi de Rayleigh en diminuant la longueur d'onde, implique des modifications importantes du système d'exposition. En effet, à cette longueur d'onde, les matériaux utilisés habituellement dans les scanners, tels que le quartz des masques et des lentilles de projection, sont absorbants. Le système optique ne peut donc plus fonctionner en transmission, mais en réflexion. De plus, l'ensemble des éléments doit être placé sous vide poussé ($\sim 10^{-6}$ Pa) afin d'éviter l'absorption du rayonnement EUV par l'atmosphère ambiante existant dans l'enceinte.

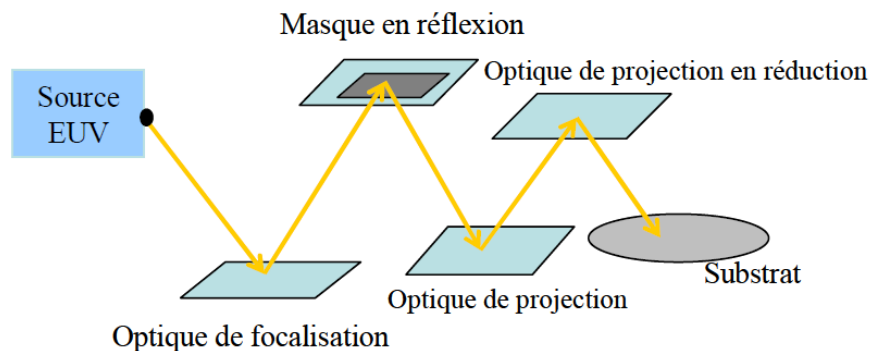


Figure 1-21 : Schéma de principe de la lithographie EUV

La Figure 1-21 présente un schéma de principe d'un système de lithographie EUV. Le rayonnement émis par la source est focalisé à l'aide des optiques, constitués de miroirs de Bragg (ou miroirs multicouches Mo/Si). Les photons émis par la source dans la bande passante correspondant au maximum de réflectivité de ces optiques permettent d'illuminer le masque en réflexion sur lequel se trouvent les motifs à imprimer sur le substrat. Des optiques d'imagerie avec un facteur de réduction de l'ordre de 4 (ou 5), et des optiques de projection permettent ensuite de projeter l'image sur le substrat.

1.4.1.2. Sources de rayonnement EUV

Les techniques de production du rayonnement EUV sont effectives depuis de nombreuses années grâce aux accélérateurs de particules de type synchrotron. C'est pourquoi les premiers outils utilisés pour tester les résines fonctionnent avec ce rayonnement. Cependant, pour que la lithographie EUV devienne un réel outil de lithographie en production, il est nécessaire de développer des sources EUV de forte puissance, plus compactes, facilement transportables et de coût de fonctionnement accessible. Ces sources, basées sur l'extraction du rayonnement EUV des plasmas émettant à hautes températures, de l'ordre de 100 000 K [Wu et al., 2007], sont fondamentales pour le succès de la lithographie EUV.

Les sources de rayonnement EUV peuvent être classées en deux grandes familles :

- *Les sources à décharges électriques (gas discharge based pinch plasma)*

Le plasma émetteur est produit par décharge électrique en appliquant une très haute tension (plusieurs *kV*) de courte durée entre deux électrodes métalliques. Le plasma est alors créé dans l'espace inter-électrodes où circule généralement un gaz ou un mélange de gaz (par exemple du He/N₂/SnH₄). La représentation schématique d'une source EUV à décharges électriques est montrée sur la Figure 1-22.

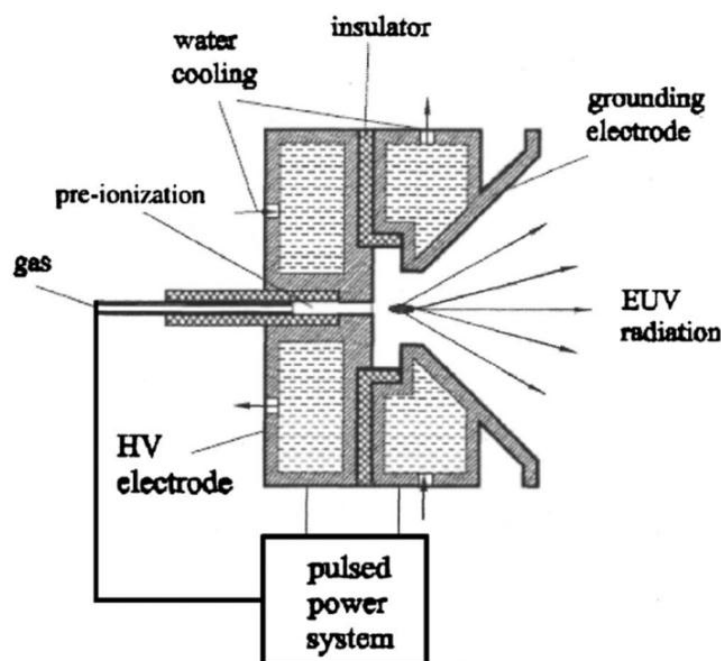


Figure 1-22 : Représentation schématique d'une source EUV à décharges électriques, extraite de [Wu et al., 2007]

- Les sources à laser (*laser produced plasma*)

L'interaction laser-matière permet de concevoir des sources EUV où le plasma émetteur est généré par un faisceau laser. Les photons du laser excitent les cortèges électroniques des atomes de la cible liquide (gouttelettes d'étain, par exemple) [Overton, 2013]. Leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission de photons EUV. L'étude de cette interaction connaît un intérêt important qui est lié à l'avènement de nouveaux lasers CO₂, très puissants et à impulsions ultra brèves capables d'engendrer des puissances extrêmes sur une très courte durée allant d'une dizaine de picosecondes (10^{-12} s) à quelques femtosecondes (10^{-15} s).

La puissance d'une source EUV est principalement déterminée par la sensibilité de la résine. Par exemple, une résine avec une sensibilité de 5 mJ.cm^{-2} nécessite une puissance de source de 115 W pour avoir une productivité suffisante pour l'industrie microélectronique (100 plaquettes de 300 mm exposées par heure) [Wu et al., 2007]. Pour avoir la même productivité avec une résine qui a une sensibilité de 10 mJ.cm^{-2} , la puissance de la source doit être de 180 W. Par extrapolation, avec une résine de sensibilité de 30 mJ.cm^{-2} , il faudra avoir une source d'une puissance d'environ 440 W pour atteindre une productivité de 100 plaquettes de 300 mm par heure. Or, les sources les plus performantes du moment n'atteignent qu'une puissance maximale d'environ 40 W. Aujourd'hui, le principal challenge des fabricants de sources EUV est de développer des sources avec une puissance et une durée de vie souhaitées requises pour l'industrie de la microélectronique.

1.4.1.3. Optiques et masques

Les optiques réfléchissantes utilisées en lithographie EUV sont des miroirs multicouches Molybdène (Mo) / Silicium (Si) (miroirs de Bragg ou interférométriques) qui ont l'avantage de présenter un maxima de réflectivité à 13,5 nm. Une coupe transversale schématique d'un miroir EUV est présentée sur la Figure 1-23.

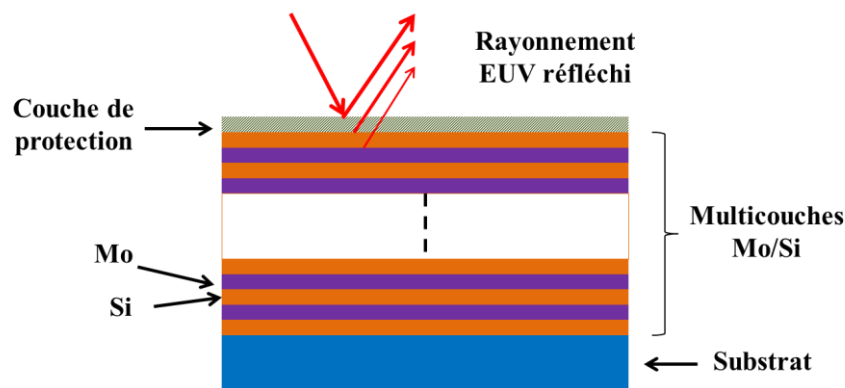


Figure 1-23 : Coupe transversale d'un miroir multicouche EUV Mo/Si

Les miroirs multicouches classiques sont constitués de 40 couches empilées successivement dont 20 couches de Mo partiellement cristallisés (matériau à bas indice de réfraction) et 20 couches de Si amorphe (matériau à haut indice de réfraction). Le taux de réflectivité des miroirs multicouches est de l'ordre de 68%, ce qui est proche de la valeur théorique de 73% [Benbalagh et al., 2002].

Les optiques de focalisation et de projection comportent plusieurs miroirs Mo/Si. Les outils de lithographie EUV en pré-production construits à ce jour comporte au moins 2

miroirs de focalisation, 6 miroirs de projection et un masque en réflexion. Chacun de ces éléments se caractérise par une réflexion partielle de l'intensité EUV incidente sur sa face active. Par conséquent, l'intensité du flux EUV atteignant le substrat se trouve largement diminuée par rapport au flux émis en sortie de source. D'où la très grande importance de sources EUV délivrant à l'origine une forte puissance (> 400 W).

Un masque EUV fonctionne sur le même principe de base que les optiques réfléchissantes (voir Figure 1-24). Au sommet du multicouche Mo/Si est disposé un réticule constitué d'une ou plusieurs couches d'un matériau absorbant de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur (Cr, TaN ou TaBN) ainsi que d'une couche tampon destinée à faciliter les étapes de gravure voire de réparation des motifs.

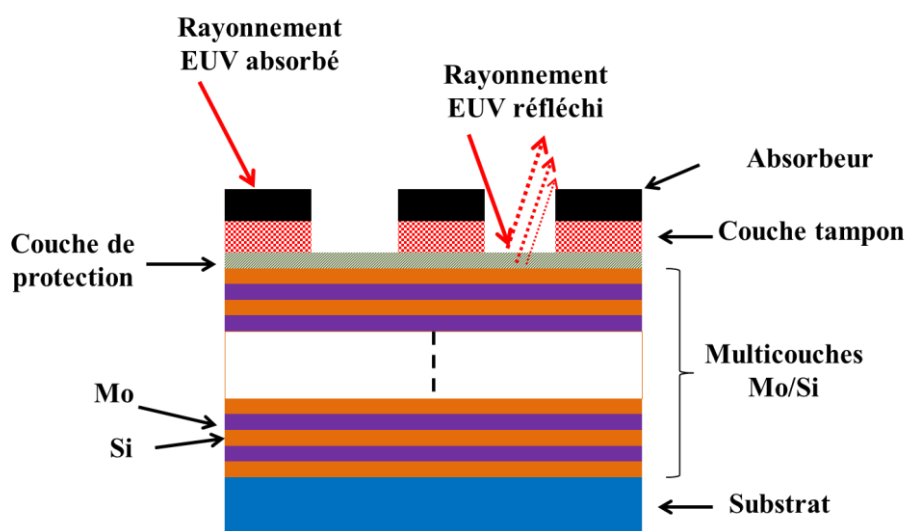


Figure 1-24 : Coupe transversale d'un masque EUV

Il est primordial de réaliser des masques et des optiques présentant le moins de défauts possible. En effet, chaque défaut (rugosité, particules) va modifier l'image aérienne, et dégrade les motifs imprimés sur le substrat. Une anomalie présente sur le masque est considérée comme un défaut à partir du moment où celle-ci entraîne une modification de 10% des dimensions du motif imprimé [Jouve, 2006].

En somme, il existe aujourd'hui des outils (NXE:3100 et NXE:3300B) de lithographie EUV en pré-production fabriqués par l'entreprise néerlandaise ASML. Leur introduction dans l'industrie microélectronique est cependant limitée par des contraintes telles que la puissance et la durée vie de la source, la résolution, la sensibilité et la rugosité des résines, les défauts en surface des masques et la contamination des optiques due au dégazage des résines.

Quelques-unes des contraintes citées précédemment, dont celle de la contamination des optiques due au dégazage des résines, sont communes aux deux techniques de lithographie EUV et électronique.

Le principe et les différentes techniques de lithographie électronique sont présentés dans la section 1.4.2 suivante.

1.4.2. La lithographie électronique, ML2 ou e-beam

La lithographie électronique, doit son origine aux techniques de microscopie électronique à balayage connues depuis les années 1960. Aujourd'hui, cette technique est couramment utilisée dans l'industrie microélectronique pour la fabrication de masques et autres réticules pour la photolithographie, grâce à sa souplesse d'utilisation et à sa très haute résolution. Bien que très dynamique, ce secteur détenu par quelques majors de fabrication de masques, dit « maskshops », ne constitue qu'une part très limitée du chiffre d'affaires de l'industrie microélectronique.

Le principe de la lithographie électronique est présenté dans la sous-section 1.4.2.1 suivante.

1.4.2.1. Principe

La lithographie e-beam est une technique de lithographie par écriture directe (sans masque) des motifs dans la résine avec un faisceau d'électrons. Les électrons sont émis d'un canon à électrons, puis accélérés et focalisés au niveau de la plaquette pour former un faisceau final de quelques micromètres à quelques nanomètres de diamètre. Plus le faisceau est focalisé, plus la résolution est élevée. Ce faisceau d'électrons est piloté par un système électronique. Il balaie le substrat sur lequel est écrit, puce par puce, le design du circuit souhaité.

Tout équipement de lithographie électronique est composé d'une colonne électro-optique de focalisation et de déflexion dont le rôle est de focaliser le faisceau d'électrons et de balayer la surface du film de résine aux endroits souhaités. C'est un élément indispensable d'un outil de lithographie électronique.

La référence [Rio, 2010] présente une description détaillée d'un équipement de lithographie électronique commercialisé par la société VISTEC, le **VB6 UHR**. Il s'agit d'un équipement usuel, à simple faisceau électronique de type gaussien.

La Figure 1-25 présente schématiquement la colonne électronique d'un outil de lithographie électronique monofaisceau. Elle est principalement composée :

- D'une source d'électrons (type EGG-3103 fabriqué par *Kimball Physics*, par exemple), placée sous ultravide ($\sim 10^{-7}$ Pa) ;
- Des systèmes de lentilles électromagnétiques pour centrer le faisceau dans la colonne ;
- D'un obturateur (ou masqueur ou blander) pour laisser passer ou « bloquer » le faisceau ;
- Des lentilles magnétiques ou électrostatiques qui permettent de corriger les aberrations (chromatiques, sphériques) du faisceau d'électrons ;
- Plusieurs systèmes de déflexion permettant de défléchir le faisceau afin d'imprimer les motifs souhaités.
- Un système informatique de préparation des données d'écriture permettant de générer le motif à imprimer et de piloter in-fine les éléments du système afin de le reproduire sur le substrat
- D'une table sur laquelle est placée la plaquette à exposer. Celle-ci est contrôlée par un ensemble mécanique de grande précision, contrôlé par un système d'interférométrie

laser, afin de pouvoir insoler le film de résine sur la totalité du substrat ; le faisceau ne pouvant pas être dévié de plus de quelques millimètres.

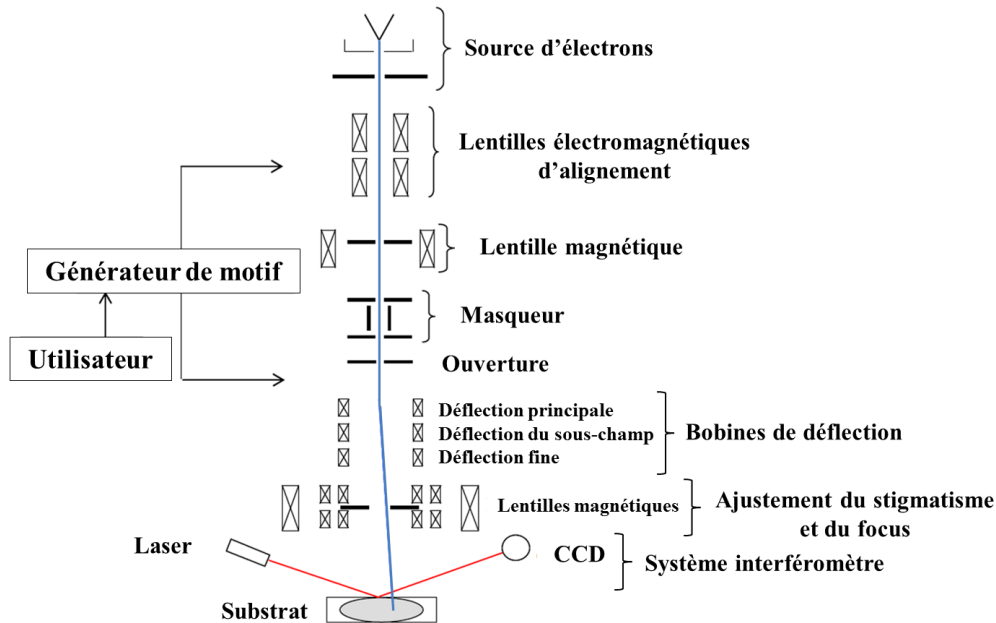


Figure 1-25 : Représentation schématique du fonctionnement d'une colonne électronique

1.4.2.2. Différentes techniques de lithographie électronique

Il existe différents types de lithographie électronique selon la nature et les caractéristiques du faisceau : avec un faisceau gaussien, avec un faisceau formé ou encore multifaisceaux.

La lithographie électronique à un faisceau gaussien :

Dans cette technique à faisceau gaussien, la dimension du faisceau est faible (quelques nanomètres) et le motif est obtenu par déflection progressive de ce dernier (Cf. Figure 1-26).

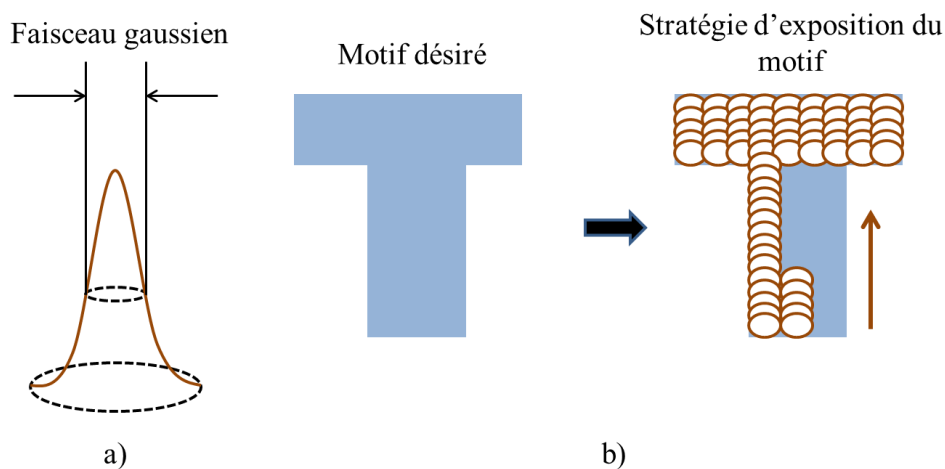


Figure 1-26 : Représentation schématique a) d'un faisceau gaussien et b) stratégie de création d'un motif donné avec un outil à faisceau gaussien

L'exposition se fait « point par point » jusqu'à ce que toute la surface du motif désiré soit exposée. La densité électronique à l'intérieur du spot présente une forme de gaussienne (Cf. Figure 1-26), d'où le nom de la technique. Le contraste au bord du faisceau a un impact important sur la qualité d'exposition et doit être le plus élevé possible.

L'avantage de cette technique est la précision, ainsi que la grande variété de motifs pouvant être imprimés. Cependant, la vitesse d'écriture de ce mode d'exposition est très lente et, par conséquent, un débit très faible (0,01 - 0,02 wafer par heure). Cette productivité est bien loin des standards souhaités par l'industrie.

La lithographie électronique avec un faisceau formé ou « shaped beam » :

Cette fois, le faisceau est défléchi au travers un jeu d'ouvertures permettant de lui donner une forme géométrique élémentaire, typiquement un rectangle, voire un triangle ou un parallélogramme (cf. Figure 1-27). Les dimensions de ces formes géométriques sont adaptées aux motifs à exposer. Par conséquent, la surface exposée lors d'un balayage du faisceau est plus grande que celle d'un faisceau gaussien, permettant ainsi une réduction significative du temps d'exposition et par conséquent, l'augmentation du débit (0,05-0,1 plaquette/heure) ; qui demeure, cependant, insuffisant pour l'industrie.

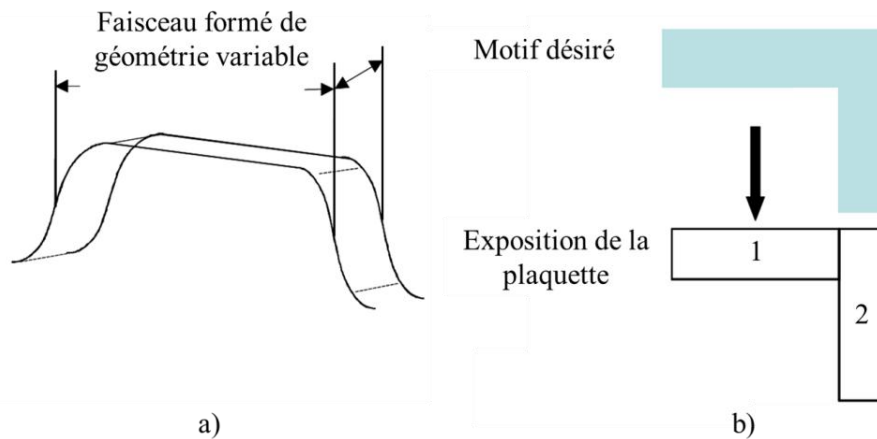


Figure 1-27 : Représentation schématique a) d'un faisceau formé et b) stratégie de création d'un motif donné avec un outil à faisceau gaussien en deux étapes (1 et 2)

La lithographie électronique à faisceau formé est principalement utilisée pour fabriquer des masques pour la lithographie optique. Cette technique peut atteindre une résolution de l'ordre de 30 nm pour des lignes ou contact denses [Rio, 2010].

La lithographie électronique multifaisceaux (multi e-beam) :

Cette technique de lithographie consiste, comme son nom l'indique, à disposer plusieurs faisceaux électroniques dans un même outil afin de permettre une écriture massivement parallèle avec des faisceaux de type gaussien. Le débit de l'outil est d'autant amélioré que le nombre de faisceaux est grand. La résolution n'est pas affectée par l'écriture en parallèle des faisceaux car les distances inter-faisceaux sont suffisantes pour éviter toute interaction croisée.

Plusieurs entreprises développent aujourd'hui des équipements de lithographie électronique multifaisceaux. Certains ont choisi de travailler sur un outil multifaisceaux gaussien (IMS Nanofabrication¹, KLA-Tencor², MAPPER lithography³), tandis qu'une autre développe un outil multifaisceaux formés (Vistec, Advantest)⁴.

On peut distinguer deux concepts de lithographie multifaisceaux électroniques [Chang et al., 2001] :

- L'approche multi-sources électroniques : cette approche utilise plusieurs micro-colonnes. Autant de colonnes que de faisceaux ;
- L'approche source unique : les multiples faisceaux d'électrons sont créés par une grille possédant plusieurs ouvertures, à partir d'un seul faisceau émis par la source.

L'approche développée par l'entreprise Mapper Lithography est celle utilisant une seule source électronique. Travaillant dans la thématique dédiée au développement de cette technologie, c'est donc cette solution qui sera décrite plus en détails dans la section 1.4.3 suivante.

1.4.3. Lithographie électronique multifaisceaux par Mapper Lithography

Mapper Lithography B.V. est une entreprise néerlandaise qui développe un outil de lithographie électronique multifaisceaux. Leur outil de lithographie électronique multifaisceaux (cluster de 10 modules en parallèle) pourra atteindre un débit de 100 plaques par heure à terme en pilotant indépendamment 13.000 lignes de faisceaux comprenant chacune 49 sous-faisceaux, également indépendants. Le pilotage de tous ces faisceaux se fait par un ensemble d'optiques électroniques situées à différents niveaux dans la colonne électronique. La configuration de ces optiques dans l'outil développé est présentée dans la Figure 1-28. Elle est extraite de [Slot et al., 2008].

Sur cette figure, les principaux éléments distingués sont :

- La lentille de collimation : elle permet, comme son nom l'indique, de collimater le faisceau d'électrons primaires (émis par la source) ;
- La grille d'ouvertures : le faisceau d'électrons primaires collimaté est divisé ici en 13.000 faisceaux indépendants ;
- La grille de lentilles de focalisation : cette grille permet de focaliser chacun des 13.000 faisceaux indépendants.
- La grille de déflexion : à ce niveau, chaque faisceau peut être défléchi soit pour exposer, soit pour être coupé en le déviant sur la grille de coupure de faisceaux appelée « *blanker* ». Le *blanker* est donc l'élément qui permet le pilotage individuel des faisceaux ;
- La lentille de projection : c'est elle qui projette sur le substrat les faisceaux non coupés.

¹<http://www.ims.co.at/>

²<http://www.kla-tencor.com/>

³<http://www.mapperlithography.com/>

⁴<http://www.vistec-litho.com/>

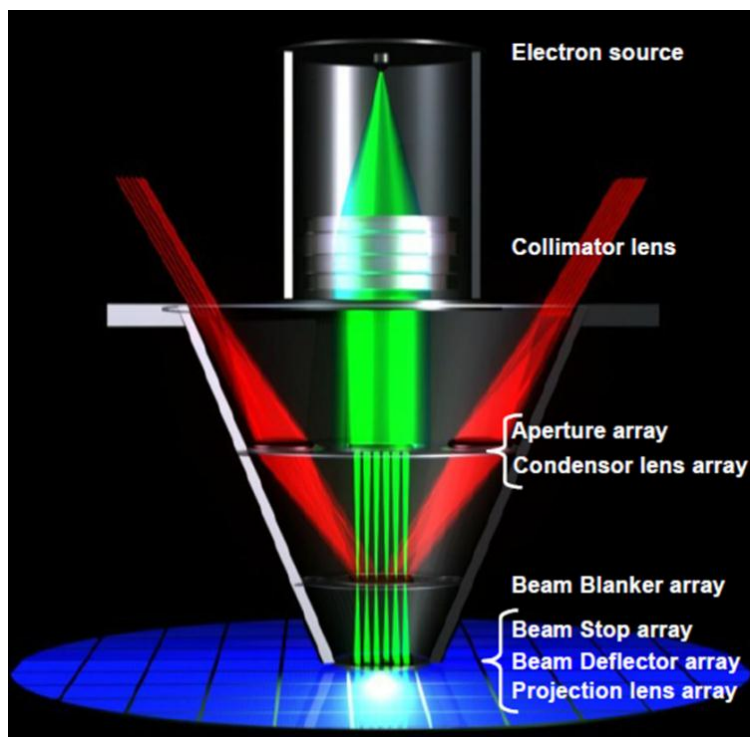


Figure 1-28 : Représentation schématique du concept de lithographie multifaisceaux électroniques développé par Mapper Lithography

La motivation du choix de la faible tension d'accélération est liée à la volonté de réduire le risque d'échauffement du substrat induit par le grand nombre de faisceaux et ainsi de mieux contrôler les problèmes de positionnement sur la plaquette. De plus, le choix de la faible énergie permet également d'augmenter le débit. En effet, la sensibilité des résines est accrue à ces faibles tensions car la densité d'énergie dans le film de résine est plus importante du fait de la moins grande profondeur de pénétration des électrons.

Cette approche [Slot et al., 2008] proposée par MAPPER constitue bien une réelle rupture technologique, puisque la tendance depuis les origines de la lithographie électronique a toujours été d'augmenter l'énergie d'accélération des électrons. Dans le manuscrit de thèse [Rio, 2010], on trouve une étude assez complète de la lithographie électronique multifaisceaux basse énergie 5 keV.

En somme, les techniques de lithographie émergentes EUV et e-beam sont de bonnes candidates pour relayer la technique de photolithographie 193 nm actuellement utilisée dans l'industrie microélectronique. Mais, les contraintes techniques liées à leur développement retardent leur intégration dans l'industrie. Une de ces contraintes est le **dégazage de résines** qui conduit à la contamination des optiques pendant l'étape d'insolation. Cette dernière est présentée dans le sous-chapitre 1.5 suivant.

1.5. Problématique de dégazage de résines sous insolation

Lorsque le film d'une résine à amplification chimique est exposé par un faisceau de photons EUV ou d'électrons, le PAG absorbe une partie de l'énergie de ce faisceau pour libérer un acide. Le PAG est dégradé au cours de ce processus et l'acide libéré réagit avec les chaînes du polymère pour le déprotéger. Il en résulte la formation des espèces hydrocarbonées

de faible poids moléculaire pouvant diffuser rapidement hors du film de résine exposé et donc dans la chambre de l'outil d'exposition. On parle alors de **dégazage de résines** sous exposition.

Ces espèces volatiles dégazées sont susceptibles d'être adsorbées en surface des optiques, puis dissociées sous l'effet du rayonnement EUV ou du flux d'électrons. Cela induit la croissance d'une couche carbonée qui modifie l'état de surface des éléments optiques (masques et lentilles pour la lithographie EUV) ou obstrue les trous des optiques électroniques de projection dans le cas de la lithographie électronique multifaisceaux. Ces modifications dégradent progressivement les performances lithographiques des équipements de lithographie EUV (par la perte de réflectivité des optiques et masques) ou de lithographie multi e-beam (par la perte de transmission des optiques électroniques et l'altération du flux d'électrons incident). Or, pour que les outils industriels soient rentables, leur efficacité ne doit pas être dégradée au cours des expositions.

Par exemple, pour qu'un outil de lithographie EUV soit viable en production, il faut que la réflectivité de son système optique ne diminue pas de plus de 1% après 30.000 heures d'exposition [Jouve, 2006]. Cette perte de réflectivité des miroirs EUV repose essentiellement sur deux mécanismes : l'oxydation de la surface du miroir par l'adsorption de molécules d'eau excitées par les photons EUV et par la croissance d'une couche de carbone due à la dissociation de molécules de résines dégazées. De plus, la présence d'espèces corrosives peut provoquer la dégradation des optiques même en faibles concentrations.

Dans le cas de la lithographie e-beam, c'est la perte de transmission, par le rétrécissement des trous des systèmes de projection optique, qui ne doit pas être supérieure à 5% [Smits, 2013]. Au-delà de cette valeur, la trajectoire des électrons incidents est déviée par la croissance de la couche de contamination et l'effet de charge éventuel à l'intérieur des trous de l'optique électronique. La conséquence d'une telle contamination est la perte d'efficacité d'écriture de l'outil en termes de vitesse et de respect du CD.

En lithographies EUV et multi e-beam les expositions sont réalisées sous ultravide ($\sim 10^{-7}$ Pa) en favorisant ainsi les phénomènes de dégazage. A ces pressions très faibles, le déplacement des molécules dans la chambre d'exposition est régi par le régime moléculaire : les espèces contaminantes dégazées transitent (ou se déplacent) quasi instantanément du substrat à la surface des systèmes de projection optique ou électronique et aux éléments présents dans la chambre sous vide. Les surfaces sous flux d'électrons ou de photons EUV verront la croissance d'une couche carbonée induite par des espèces adsorbées. Les phénomènes de dégazage et de contamination induite sont donc préoccupants car les performances des outils doivent être maintenues le plus longtemps possible. C'est pourquoi les spécifications de contamination des optiques (induite par le dégazage) requises pour les lithographies EUV et multi e-beam sont encore plus strictes que pour celles appliquées pour les générations précédentes.

Compte tenu des enjeux économiques, les fabricants d'équipement de lithographie, de résines, de masques et de systèmes optiques de projection travaillent à développer des solutions visant à minimiser le phénomène de dégazage et la contamination induite sur ces éléments sous exposition. Les axes de recherches développés aujourd'hui sont :

- La réduction du dégazage de résines : essentiellement menée par les fournisseurs de résines ;

- La modification de la couche supérieure des optiques afin qu'ils soient le moins sensible possible à la contamination : il s'agit ici des équipementiers, fabricants d'optique et fabricants de masque ;
- Le développement de systèmes de nettoyage permettant d'éliminer la couche de contamination de la surface et à l'intérieur des trous des optiques : cette option doit retenir l'attention des équipementiers.

1.6. Cadre et objectif de l'étude

Le projet de cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration industrielle, nommée IMAGINE. Cette collaboration, portée par le CEA-LETI, est un programme de R&D qui a pour objectif de supporter l'introduction en milieu industriel de la lithographie électronique multifaisceaux autour de la solution Mapper. Ce consortium réunit une douzaine de partenaires. Son objectif principal est de supporter le développement de la lithographie sans masque mis en place par la société MAPPER.

Lancé en 2009 pour trois (3) ans, le programme IMAGINE a été étendu en 2012 pour quatre (4) ans supplémentaires. En plus du LETI et de MAPPER, il regroupe plusieurs partenaires industriels tels que :

- Equipementiers : Canon, SOKUDO, TEL ;
- Fabricants de résines : JSR Micro, DOW, TOK, Nissan Chemical ;
- Développement de logiciels : Mentor Graphics, Aselta Nanographics ;
- Fabricants de semi-conducteurs : STMicroelectronics, TSMC, etc.

En 2013, le premier équipement de pré-production de 1.300 lignes de faisceaux d'électrons, chacune contenant 49 sous-faisceaux indépendants (l'outil Matrix), interfacé avec une piste d'étalement et de développement pour les procédés résines, SOKUDO DUO Track 300 mm a été installé au LETI. Le débit visé pour cet outil est d'une plaque 300 mm par heure. Ce système sera amélioré fin 2015 et pourra piloter alors 13.000 lignes de faisceaux indépendamment pour atteindre le débit de 10 plaques 300 mm par heure. L'objectif à long terme est d'assembler en parallèle 10 modules Matrix, ce qui permettra d'atteindre le débit de 100 plaques 300 mm par heure, niveau de productivité compatible avec les attentes du milieu industriel.

Pour assurer une maîtrise en milieu industriel de cette technologie, comme présenté dans la section 1.4.3, il est impératif de considérer la contrainte liée à la contamination induite par le dégazage des résines pendant l'étape d'exposition. En effet, la croissance radiale de la couche de contamination à l'intérieur des trous du système d'optiques électroniques affecte la trajectoire et les caractéristiques du faisceau d'électrons incidents (angle d'incidence, taille du faisceau, dose d'exposition, etc.). Par conséquent, les performances lithographiques de l'équipement d'exposition se dégradent. Cette problématique du dégazage et de la contamination induite dans le cas de la lithographie multi e-beam est au cœur de ce travail de thèse. Elle sera traitée dans le détail dans les chapitres suivants de ce manuscrit.

Après une familiarisation avec la photolithographie 193 nm, l'objectif principal de ce travail de thèse a été visé grâce aux quatre (4) axes de travail suivants :

- La description des principaux travaux déjà réalisés pour l'étude du dégazage des résines dans le cas des lithographies émergentes constitue le premier axe de travail ;
- La conception et la fabrication d'un outil ayant les mêmes conditions opératoires (tension d'accélération des électrons, simulateur de l'optique électronique appelé *mimic*, pression des hydrocarbures autour du système d'optique, etc.) que celles de l'équipement *Matrix* en cours de développement par *MAPPER Lithography* sont le deuxième axe ;
- Le développement des méthodologies permettant d'étudier expérimentalement les mécanismes qui gouvernent le dégazage de résines pendant l'exposition électronique forme le troisième axe de ce travail ;
- Le quatrième axe concerne d'une part, la modélisation de la croissance du film de contamination à l'intérieur des trous du *mimic* et d'autre part, les études expérimentales de cette contamination sous insolation électronique à 5 keV.

Le but final est bien sûr de lier la contamination au dégazage et de transposer nos résultats expérimentaux et modélisés sur l'outil *Matrix*, aujourd'hui en pré-production au sein de la plateforme du LETI.

1.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que l'industrie microélectronique repose continuellement sur la réduction des dimensions des circuits intégrés à imprimer. En pratique, cette miniaturisation des circuits a toujours été réalisée par la photolithographie. En effet, c'est elle qui définit la densité maximale des motifs imprimables sur une plaquette. Aujourd'hui, la photolithographie arrive à sa limite de résolution bien que d'énormes progrès ont été réalisés pour pousser cette résolution au maximum possible.

Pour pouvoir rester dans la course à la miniaturisation, les techniques de lithographie émergentes telles que la lithographie EUV et la lithographie multi e-beam sont en cours de développement. Cependant, certaines contraintes techniques liées à leur développement retardent leur intégration en production dans l'industrie microélectronique. Le **dégazage de résines**, qui conduit à la contamination des systèmes optique ou électronique de projection pendant l'étape d'insolation, en fait partie.

Jusqu'à présent, aucune étude entièrement consacrée à la contamination des optiques électroniques, induite par le dégazage des résines dans les outils de lithographie électronique multifaisceaux n'a été publiée. Nous sommes donc, à notre connaissance, les premiers à se consacrer pleinement à cette problématique de dégazage des résines dans le cas de la lithographie électronique multifaisceaux.

C'est pour cela que nous faisons, dans le chapitre 2, l'état de l'art des principaux résultats d'études de dégazage de résines publiés dans le cas de la lithographie EUV avant de présenter dans les chapitres suivants nos études réalisées.

1.8. Références

- [Ando et al., 2007] A. Ando, E. Matsui, N.N. Matsuzawa, Y. Yamaguchi, K. Kugimiya, M. Yoshida, K.M.A. Salam, T. Kusakabe et T. Tatsumi, "Improvement in gate LWR with plasma curing of ArF photoresists", *Thin Solid Films*, vol. 515, n° 12, 4928-4932, 2007.
- [Bandelier et al., 2010] P. Bandelier, A.-L. Charley et A. Lagrange, "Technologies de base en lithographie - chapitre 1". *Hermès Paris : Paris; Lavoisier*, ISBN n° 9782746224452 2746224453, 2010.
- [Bazin, 2009] A. Bazin, "Analyse de procédés de traitement plasma des résines photosensibles à 193 nm pour le développement de technologies CMOS sub-65 nm", *Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG*, Thèse de doctorat, 2009.
- [Benbalagh et al., 2002] R. Benbalagh, J.-M. André, R. Barchewitz, M.-F. Ravet, F. Delmotte, F. Bridou, G. Julié, A. Bosseboeuf, R. Laval, C. Rémond, G. Soullié, P. Troussel et M. Fialin, "Monochromateur multicouche X-UV à bande passante étroite et faible fond continu", *J. Phys. IV Proc.*, vol. 12, n° 6, 293-298, 2002.
- [Chang et al., 2001] T.H.P. Chang, M. Mankos, K.Y. Lee et L.P. Muray, "Multiple electron-beam lithography", *Microelectron. Eng.*, vol. 57, 117-135, 2001.
- [Chou et al., 1996] S.Y. Chou, P.R. Krauss et P.J. Renstrom, "Imprint Lithography with 25-Nanometer Resolution", *Science*, vol. 272, n° 5258, 85-87, 1996.
- [Demerjian, 2012] C. Demerjian, "Intel launches Ivy Bridge amid crushing marketing buzzwords", <http://semiaccurate.com>, 2012.
- [Domke et al., 2005] W.-D. Domke, K. Kragler, M. Kern, K. Lowack, O. Kirch et M. Bertolo, "Comparison of resist outgassing at wavelengths from 193 nm to 13 nm", *Proceedings of SPIE*, vol. 5753, 1066-1075, 2005.
- [Gates et al., 2005] B.D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C.G. Willson et G.M. Whitesides, "New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques", *Chem. Rev.*, vol. 105, n° 4, 1171-1196, 2005.
- [ITRS, 2012] ITRS, "Roadmap Lithography", http://www.itrs.net/Links/2012Winter/1205Presentation/Lithography_12052012.pdf, 2012.
- [Jouve, 2006] A. Jouve, "Limitations des résines à amplification chimique destinées à la réalisation du noeud technologique 32 nm", *Institut National Polytechnique : Grenoble, France*, Thèse de doctorat, 2006.
- [Jouve et al., 2010] A. Jouve, M. May, I. Servin et J. Simon, "Résines pour la lithographie - chapitre 6". *Hermès Paris : Paris; Lavoisier*, ISBN n° 9782746224452 2746224453, 2010.
- [Kaimoto et al., 1992] Y. Kaimoto, K. Nozaki, S. Takechi et N. Abe, "Alicyclic polymer for ArF and KrF excimer resist based on chemical amplification", *Proceedings of SPIE*, vol. 1672, 66-73, 1992.

[Kim et al., 2004] S.-D. Kim, H. Wada et J.C.S. Woo, "TCAD-based statistical analysis and modeling of gate line-edge roughness effect on nanoscale MOS transistor performance and scaling", *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, vol. 17, n° 2, 192-200, 2004.

[Kunz et al., 1993] R.R. Kunz, R.D. Allen, W.D. Hinsberg et G.M. Wallraff, "Acid-catalyzed single-layer resists for ArF lithography", *Opt. Eng.*, vol. 32, n° 10, 2363-2367, 1993.

[Landis, 2010] S. Landis, "Technologies de base en lithographie". *Hermès Paris : Paris; Lavoisier*, ISBN n° 9782746224452 2746224453, 2010.

[Lee et al., 2006] S.-Y. Lee et K. Anbumony, "Analysis of three-dimensional proximity effect in electron-beam lithography", *Microelectron. Eng.*, vol. 83, n° 2, 336-344, 2006.

[Levinson, 2005] H.J. Levinson, "Principles of Lithography". *SPIE Press*, ISBN n° 9780819456601, 2005.

[Liang et al., 2002] L. Liang, J. Liu, C.F. Windisch, Jr., G.J. Exarhos et Y. Lin, "Direct Assembly of Large Arrays of Oriented Conducting Polymer Nanowires", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 41, n° 19, 3665-3668, 3620, 2002.

[Liebmann, 2003] L.W. Liebmann, "Layout impact of resolution enhancement techniques: impediment or opportunity?", *Proceedings of the 2003 international symposium on Physical design*, 110-117, 2003.

[Lu et al., 2010] Y. Lu, J.Y. Huang, C. Wang, S. Sun et J. Lou, "Cold welding of ultrathin gold nanowires", *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, n° 3, 218-224, 2010.

[Mahorowala et al., 2005] A.P. Mahorowala, K.-J. Chen, R. Sooriyakumaran, A. Clancy, D. Murthy et S. Rasgon, "Line edge roughness reduction by plasma curing photoresists", vol. 5753, 380-389, 2005.

[Matherat, 2010] P. Matherat, "Une histoire de la microélectronique : une révolution technique qui a profondément transformé le monde en moins d'un demi-siècle". *Editions universitaires européennes : Sarrebruck*, ISBN n° 9786131524059 613152405X, 2010.

[Mortini, 2001] B. Mortini, "Etude des résines photolithographiques positives 193nm à amplification chimique et mise au point de leurs conditions de procédé", *Université Joseph-Fourier - Grenoble I : Grenoble*, Thèse de doctorat, 2001.

[Olkhovets et al., 1999] A. Olkhovets et H.G. Craighead, "Low voltage electron beam lithography in PMMA", *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 17, n° 4, 1366-1370, 1999.

[Overton, 2013] G. Overton, "LITHOGRAPHY: Pre-pulse technology scales EUV source power", <http://www.laserfocusworld.com/articles/print/volume-49/issue-03/world-news/lithography-pre-pulse-technology-scales-euv-source-power.html>, 2013.

[Peterson et al., 1992] P.A. Peterson, Z.J. Radzinski, S.A. Schwalm et P.E. Russell, "Low-voltage electron beam lithography", *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 10, n° 6, 3088-3093, 1992.

- [Rai-Choudhury, 1997] P. Rai-Choudhury, "Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication: Microlithography". *IET*, ISBN n° 9780852969069, 1997.
- [Rio et al., 2009] D. Rio, C. Constancias, M. Saied, B. Icard et L. Pain, "Study on line edge roughness for electron beam acceleration voltages from 50 to 5kV", *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 27, n° 6, 2512-2517, 2009.
- [Rio, 2010] D. Rio, "Lithographie électronique basse énergie: application au multifaisceaux", *Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG*, Thèse de doctorat, 2010.
- [Rothschild, 2005] M. Rothschild, "Projection optical lithography", *Mater. Today*, vol. 8, n° 2, 18-24, 2005.
- [Salut, 2011] R. Salut, "Etude des moyens de lithographie haute résolution pour la fabrication de résonateurs à ondes élastiques de surface : application aux sources embarquées", *Université de FRANCHE-COMTE*, Thèse de doctorat, 2011.
- [Schaller, 1997] R.R. Schaller, "Moore's law: past, present and future", *Spectr. IEEE*, vol. 34, n° 6, 52-59, 1997.
- [Shroff, 2009] Y.A. Shroff, "Advanced Patterning Techniques for 22nm HP and beyond.pdf", 2009.
- [Slot et al., 2008] E. Slot, M.J. Wieland, G. de Boer, P. Kruit, G.F. ten Berge, A.M.C. Houkes, R. Jager, T. van de Peut, J.J.M. Peijster, S.W.H.K. Steenbrink, T.F. Teepen, A.H.V. van Veen et B.J. Kampherbeek, "MAPPER: high throughput maskless lithography", *Proceedings of SPIE*, vol. 6921, 69211P-69211P-9, 2008.
- [Smits, 2013] M. Smits, "Tutorial on Contamination Growth Studies", Séminaire interne, 2013.
- [Steenbrink et al., 2008] S.W.H.K. Steenbrink, B.J. Kampherbeek, M.J. Wieland, J.H. Chen, S.M. Chang, M. Pas, J. Kretz, C. Hohle, D. van Steenwinckel, S. Manakli, J. Le-Denmat et L. Pain, "High throughput maskless lithography: low voltage versus high voltage", *Proceedings of SPIE*, vol. 6921, 69211T-69211T-10, 2008.
- [Thompson et al., 1983] L.F. Thompson, C.G. Willson et M.J. Bowden, "Introduction to microlithography", *ACS Symp.*, 1983.
- [Tiron et al., 2012] R. Tiron, X. Chevalier, S. Gaugiran, J. Pradelles, H. Fontaine, C. Couderc, L. Pain, C. Navarro, T. Chevolleau, G. Cunge, M. Delalande, G. Fleury et G. Hadziioannou, "Pattern density multiplication by direct self assembly of block copolymers: toward 300nm CMOS requirements", *Proceedings of SPIE*, 83230O-83230O-7, 2012.
- [Tobing et al., 2013] L.Y.M. Tobing, L. Tjahjana et D.H. Zhang, "Direct patterning of high density sub-15 nm gold dot arrays using ultrahigh contrast electron beam lithography process on positive tone resist", *Nanotechnology*, vol. 24, n° 7, 075303, 2013.
- [Wikipedia, 2013] Wikipedia, "Extreme ultraviolet lithography", http://en.wikipedia.org/wiki/Extreme_ultraviolet_lithography, 2013.

[Wikipedia, 2014] Wikipedia, "22 nanometer", http://en.wikipedia.org/wiki/22_nanometer, 2014.

[Wu et al., 2007] B. Wu et A. Kumar, "Extreme ultraviolet lithography: A review", *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 25, n° 6, 2007.

[Yau et al., 1981] Y.W. Yau, R.F.W. Pease, A.A. Iranmanesh et K.J. Polasko, "Generation and applications of finely focused beams of low-energy electrons", *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 19, n° 4, 1048-1052, 1981.

[Zeggaoui, 2011] N. Zeggaoui, "La lithographie par double impression pour les noeuds technologiques avancés", *Université de Grenoble*, Thèse de doctorat, 2011.

Chapitre 2

Dégazage de résines en lithographie EUV : état de l'art

2

Dégazage de résines en lithographie EUV : état de l'art

Sommaire

2.1. Introduction	39
2.2. Spécifications de dégazage requises	40
2.3. Evaluation du dégazage des résines EUV	41
2.3.1. Dispositif expérimental	41
2.3.2. Principaux résultats	43
2.4. Evaluation de la contamination des optiques EUV	44
2.4.1. Dispositifs expérimentaux	45
2.4.2. Principaux résultats	47
2.4.3. Nettoyage des optiques contaminées en lithographie EUV	49
2.5. Conclusion	51
2.6. Références.....	52

2.1. Introduction

Le phénomène de dégazage des résines ainsi que le redépôt des espèces dégazées a été initialement mis en évidence dans le cas des techniques de lithographie DUV ($\lambda=248$ nm et 193 nm) [Kunz et al., 1999]. L'équipe de Kunz a conclu que des forts taux de dégazage ($>10^{11}$ molécules.cm⁻².s⁻¹) des résines 193 nm photosensibles combinés avec une faible ventilation de la chambre d'exposition (le plus souvent avec l'azote) peuvent conduire à une élévation des pressions partielles (au-delà de 1,33 mbar), dépassant ainsi les niveaux résiduels requis dans l'environnement de travail des outils de lithographie 193 nm en production. Même si la durée de vie des optiques de projection n'était pas principalement régie par ce phénomène dans ces techniques de lithographie (DUV), ce phénomène de dégazage a commencé à être sérieusement pris en compte par les fabricants de résines notamment en vue de l'optimisation des résines à amplification chimique, adoptées pour les lithographies EUV et multi e-beam émergentes, du fait de leur effet polluant potentiel sur les optiques embarquées dans les outils.

C'est donc à partir de ces études exploratoires que, progressivement, plusieurs équipes de R&D, industrielles et académiques ont commencé à s'intéresser à ce phénomène. Dans le cas de la lithographie EUV et en raison du niveau de vide ($\sim 10^{-7}$ mbar) requis par cette dernière, ces études se sont même intensifiées car toute perte par absorption des optiques et masques due au redépôt peut se révéler critique sur la productivité finale de l'équipement industriel. On peut remarquer que le travail de cette thèse est, à notre connaissance, le premier entièrement

consacré au cas de la lithographie électronique multifaisceaux comme cela a été mentionné dans la conclusion du chapitre 1.

Cependant, il n'existe pas de publications faisant état des études expérimentales réalisées directement sur un réel outil de lithographie EUV afin d'évaluer les dérives du procédé lithographique induites par le phénomène de dégazage des résines pendant l'exposition. Cela peut s'expliquer par la faible puissance des sources EUV existantes, le coût élevé des masques et des optiques EUV, la durée d'expérimentation très longue, etc. Aujourd'hui, toutes les études de dégazage consacrées à cette technique de lithographie sont réalisées à l'aide des bancs expérimentaux.

Il est important de rappeler que les problématiques liées au dégazage de résines sont assez proches pour ces deux technologies comme cela a été présenté dans le sous-chapitre 1.5. Des travaux exploratoires publiés en 2012 par Sugie et al. [Sugie et al., 2012] ont montré, dans les conditions expérimentales équivalentes (énergie et dose d'exposition), une corrélation linéaire des résultats du dégazage des résines entre ces deux systèmes.

Ce chapitre est consacré à résumer les principaux résultats d'études de dégazage de résines publiés à ce jour et les équipements expérimentaux utilisés dans le cas de la lithographie EUV.

2.2. Spécifications de dégazage requises

Selon les analystes du marché de l'industrie microélectronique, pour qu'un système d'exposition EUV soit rentable, il ne faut pas que la réflectivité de ses optiques diminue de plus de 1% au bout de 30.000 heures d'exposition [Harned, 2011]. Cependant, devant la complexité du problème et le peu de données expérimentales existantes dans les conditions réelles d'utilisation, l'ITRS n'a pas encore fixé de spécifications claires en termes de dépôt des molécules dégazées sur des optiques pendant l'étape d'exposition. Du fait de cette situation confuse, chaque acteur travaillant sur la conception de ces systèmes d'exposition EUV et chaque futur potentiel utilisateur fixent leurs propres spécifications.

Selon INTEL [Yueh et al., 2005], les résines utilisées ne doivent pas libérer plus de 10^9 - 10^{10} molécules.cm⁻² au cours d'une exposition pour que la spécification relative à la perte de réflectivité des optiques énoncée plus haut soit respectée.

Les spécifications données par un fabricant d'outil (ASML), sont moins strictes mais plus précises car elles intègrent la notion de nocivité des éléments dégazés [Jouve, 2006] :

<i>Composés</i>	<i>Taux de dégazage limite (molécules.cm⁻².s⁻¹)</i>
<i>H₂O</i>	<i>5.10¹⁵</i>
<i>Hydrocarbures (C_xH_y>44 amu)</i>	<i>5.10¹³</i>
<i>F, Cl, I</i>	<i>5.10¹⁴</i>
<i>S, P</i>	<i>5.10¹¹</i>
<i>Si</i>	<i>5.10⁹</i>

Figure 2-1 : Taux de dégazage limite par espèce estimé pour les systèmes d'exposition EUV fixés par ASML

Cependant, même si une certaine logique expérimentale est commune à la plupart des travaux de dégazage existants, les méthodes et les systèmes utilisés par les différents acteurs pour caractériser qualitativement et quantitativement le dégazage des résines varient. Par conséquent, une comparaison des résultats issus de différents laboratoires de recherche n'est pas toujours aisée ou automatique. Elle nécessite une extrapolation ou une normalisation des résultats. A cela s'ajoute la confidentialité des formulations des résines commerciales étudiées rendant l'analyse de ces résultats encore plus difficile. En effet, selon les travaux publiés en 2008 [Kobayashi et al., 2008a], des écarts de résultats obtenus d'un équipement à un autre vont de 19 à 109 fois lorsque les résultats sont exprimés en $\text{molécules.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (taux de dégazage par unité de surface) et de 1 à 2 fois lorsque les résultats sont exprimés en molécules.cm^{-2} (quantité de dégazage par unité de surface).

Le sous-chapitre 2.3 ci-après passe en revue les principales techniques et méthodes de caractérisations utilisées et rappelle les résultats majeurs d'études de dégazage publiés.

2.3. Evaluation du dégazage des résines EUV

2.3.1. Dispositif expérimental

L'approche expérimentale est relativement simple et consiste souvent à effectuer des mesures qualitative et quantitative des espèces dégazées par une résine exposée. Deux principales méthodes sont respectivement utilisées pour ces mesures : l'analyse TD-GC-MS (ThermoDésorption, Chromatographie en phase Gazeuse et la Spectrométrie de Masse, couplées en série) et l'analyse QMS (Spectrométrie de Masse Quadripolaire).

Lors de l'exposition, les espèces dégazées sont piégées dans des tubes absorbants (tube *Tenax*). Ces tubes sont ensuite soumis à une montée en température sous flux d'un gaz inerte (l'hélium, le plus souvent). Les espèces collectées pendant le dégazage sont alors désorbées thermiquement du tube et transportées grâce au gaz inerte jusqu'aux détecteurs (spectromètre de masse MS) à travers une colonne chromatographique. Cette technique dite « TD-GC-MS » sera décrite en détail dans le chapitre 3 de ce manuscrit (section 3.2.3).

Cette approche expérimentale est utilisée par SEMATECH [Dean et al., 2006], INTEL [Yueh et al., 2005], FuJI [Masuda et al., 2006], SELETE [Oizumi et al., 2010], EIDEC [Sugie et al., 2013] et ASML & Imec [Pollentier et al., 2010]. Les trois premières équipes citées ont toutes utilisé la chambre d'exposition EUV de l'université du Wisconsin Center of Nanotechnology à Madison (SEMATECH). Les autres acteurs ont développé leurs propres dispositifs d'exposition aux rayons EUV permettant de conduire des tests de dégazage de résines.

L'inconvénient principal de cette méthode est qu'elle ne permet pas de mesurer en temps réel les espèces dégazées durant l'exposition. C'est donc une technique de caractérisation dite « ex-situ ». Elle ne permet pas d'établir une chronologie d'apparition des espèces dégazées, ce qui limite la compréhension des mécanismes de photo-dégradation des résines sous exposition EUV. Son principal avantage reste l'identification des molécules dégazées et elle présente une certaine facilité à mettre en œuvre (à condition d'avoir une source d'insolation EUV).

Une façon plus élaborée de l'étude du dégazage, consiste à placer, dans la chambre d'exposition de résine sous flux EUV, au plus près de la surface de résine, un spectromètre de masse quadripolaire (QMS, en anglais « *Quadrupole Mass Spectrometer* »). En effet, si la tête de l'outil est placée près de la zone d'émission des molécules dégazées, alors le spectromètre de masse fournit une caractérisation et mesure en temps réel des espèces. C'est donc une technique de caractérisation « in-situ » en quasi temps-réel.

Selon ses spécifications, cet outil permet de détecter des espèces ionisées d'un rapport de masse sur charge allant de 1 à 100, 200 ou 300 amu (amu : unité de masse atomique). Cependant, l'interprétation des spectres de masse peut être très complexe pour diverses raisons :

- Le nombre relativement important de constituants contenu dans une formulation de résine à amplification chimique ;
- Un même pic peut correspondre à différentes espèces de rapport masse sur charge égal ;
- Une méconnaissance de la fragmentation des molécules étudiées suite à l'ionisation dans le spectromètre de masse.

Une représentation schématique d'un outil de dégazage EUV utilisant un spectromètre de masse quadripolaire intégré est présentée sur la Figure 2-2.

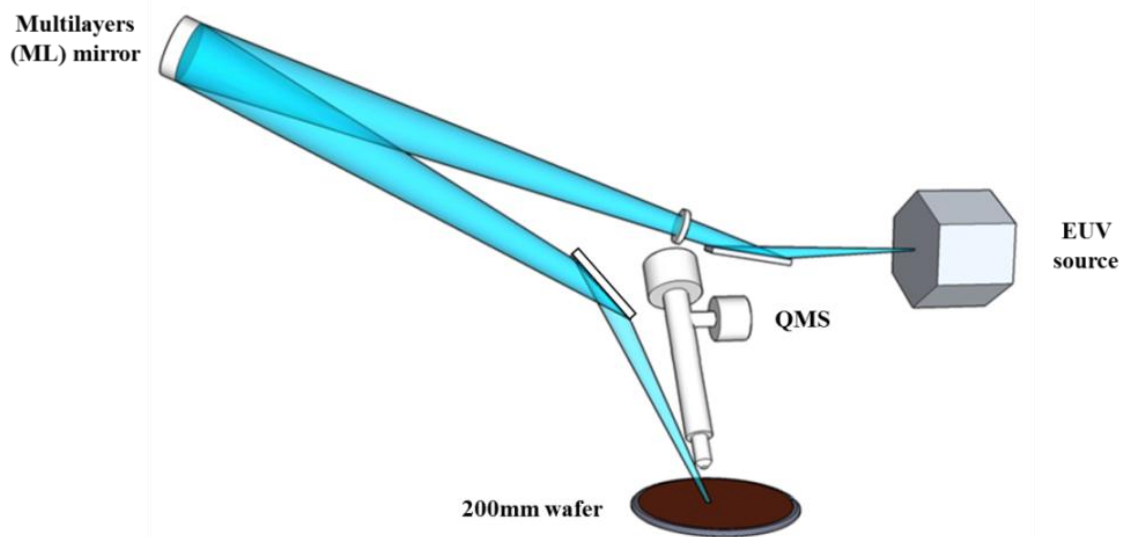


Figure 2-2 : Principe de fonctionnement d'un outil d'étude de dégazage équipé d'un QMS qui permet d'analyser en temps-réel les espèces dégazées de la résine couchée sur un substrat 200mm et exposée au rayonnement EUV

Les premiers travaux de mesure de dégazage de résines par spectrométrie de masse ont été réalisés au Synchrotron Radiation Center (SRC) à l'université du Wisconsin au Centre for Nanotechnology [Chauhan et al., 2000] ainsi qu'à l'Advanced Light Source au Lawrence Berkeley Laboratories [Dentinger, 2000].

En somme, les principales installations de caractérisation du dégazage des résines fonctionnent aujourd'hui avec un spectromètre de masse quadripolaire QMS (aussi appelé RGA : *Residual Gas Analyzer*). En Asie, les travaux d'étude de dégazage de résines sont essentiellement réalisés à EIDEC et SELETE au Japon. En Europe, ils sont réalisés à IMEC (Belgique) et ASML (Hollande). Aux Etats Unis, SEMATECH et INTEL travaillent également sur ces thématiques de dégazage de résines sous flux EUV.

2.3.2. Principaux résultats

Il convient de noter que, depuis la dernière décennie, plusieurs groupes de recherche travaillant sur le développement de la lithographie EUV ont noté des problèmes similaires liés au dégazage de résines [Pollentier et al., 2010; Nishiyama et al., 2008; Denbeaux et al., 2013] en utilisant diverses approches expérimentales. Ici, nous allons résumer les principaux résultats connus à ce jour.

Toutes les publications concernant les études de dégazage de résines recensées depuis plus d'une décennie s'accordent à dire que les principales molécules dégazées sont issues de la réaction de déprotection du polymère et de la photo-décomposition du PAG [Chauhan et al., 2000; Domke et al., 2005]. Il a aussi été démontré précédemment que le PAG et des groupements partants (LG) constituent l'ensemble des espèces dégazées sous exposition 193 et 248 nm [Oizumi et al., 2010; Kobayashi et al., 2009a; Santillan et al., 2008a; Kobayashi et al., 2009b, 2008b] ainsi que sous l'exposition EUV [Dentinger, 2000 ; Tiron et al., 2010].

Cependant, T. Watanabe et R. Tiron dans leurs équipes respectives ont également montré que le solvant résiduel dans le film de résine peut contribuer au dégazage. Ils ont observé que le PGME (Propylène Glycol Mono Ethyl Ether) dégaze moins que l'éthyle lactate ou le PGMEA (Propylène Glycol Mono Ethyl Ether Acetate) [Watanabe et al., 2004]. Par ailleurs, ce dégazage du solvant (PGMEA et cyclohexanone), a été démontré comme quantitativement faible (inférieur à 5% du dégazage total), et comme étant sensible aux conditions de traitement thermique subis (*PAB* : *Post Application Bake*) et aux conditions d'exposition [Tiron et al., 2010].

D'autre part, plusieurs études ont comparé les taux de dégazage de différentes plateformes de résine sous flux EUV. Les résultats sont tous convergents : les plateformes de résine à base ESCAP (copolymère PHS/polyacrylate) dégazent moins que les matrices polymères à base polyacrylate [Domke et al., 2005 ; Watanabe et al., 2001], le PAG étant non lié à la matrice polymère. T. Watanabe et son équipe avaient également observé que les résines commerciales positives (EUV001) et les résines à base de DNQ (*DiazoNaphthoQuinone*, composé photosensible à la longueur d'onde de 436 nm et 365 nm) dégazaient moins que les résines commerciales négatives (EUV006N).

De plus, les travaux réalisés par W. Yueh avec son équipe en 2005 [Yueh et al., 2005] ont montré qu'une résine à amplification chimique à faible énergie d'activation, c'est-à-dire à forte sensibilité, produit un taux de dégazage inférieur à une résine à haute énergie d'activation. Ils ont également observé l'importance de la nature du PAG dans les mécanismes de dégazage. En effet, lorsqu'un PAG non-ionique est utilisé, les taux de dégazage sont effectivement plus faibles.

D'autres travaux ont également montré que la quantité de dégazage des résines à amplification chimique dépend de la taille du cation de son PAG, ainsi que des propriétés polaires des espèces dégazées et de la matrice polymère [Sugie et al., 2012].

Comme les principales molécules dégazées proviennent de la matrice polymère et du PAG, l'équipe de K.R. Dean en 2006 a montré que si l'on voulait réduire le taux de dégazage des résines à amplification chimique, le PAG doit être greffé directement sur la matrice polymère [Dean et al., 2006]. Cette expérience confirme aussi qu'il est possible de limiter le nombre de

fragments moléculaires émis en réduisant les propriétés de diffusion des molécules. S. Masuda et son équipe ont également montré qu'en augmentant le volume du groupement protecteur de la matrice polymère, on peut réduire significativement le taux de dégazage des molécules hydrocarbonées [Masuda et al., 2006].

D'autres publications [Santillan et al., 2008b] ont montré que la proportion des composants tels que le PAG et le quencher dans la formulation de résines peut avoir un impact sur le dégazage de celles-ci. Il a été observé que le dégazage augmente avec l'augmentation de la proportion de PAG dans la résine mais celui-ci diminue avec l'augmentation de la proportion de quencher.

En somme, tous les résultats existant montrent que le dégazage des résines à amplification chimique est la conséquence de la photo-dégradation du PAG qui conduit à la libération de l'acide et la réaction de déprotection en chaînes du polymère de la résine qui s'en suit. Ces processus conduisent à la création d'espèces de faible poids qui vont diffuser à travers le film de résine en créant du volume libre dans ce dernier. Ces espèces sont principalement les produits des réactions de photo-dégradation du PAG et de déprotection du polymère. La photo-dégradation du PAG va conduire au dégazage de ses fragments et la déprotection du polymère va conduire à la libération des groupements protecteurs. D'autres espèces légères telles que les résidus de solvants contenus dans le film de résine peuvent aussi dégazer.

Dans le sous-chapitre 2.4 suivant, nous présentons les résultats majeurs des études de contamination des optiques déjà observés dans le cas de la lithographie EUV.

2.4. Evaluation de la contamination des optiques EUV

La Figure 2-3 représente schématiquement le principe de croissance de la couche de contamination en surface des optiques de projection dans les outils de lithographiques EUV. Les composés hydrocarbonés physisorbés en surface des systèmes optiques sont dissociés sous l'action du flux EUV. Cela conduit à la formation d'une couche de carbone stable. Ce dépôt induit une réduction de la réflectivité des miroirs multicouches présents dans les outils de lithographie EUV.



Figure 2-3 : Représentation schématique du processus de dégradation des optiques de projection par croissance de la couche carbonée en surface des optiques sous l'effet du flux de photons ou d'électrons

La principale méthode utilisée aujourd'hui pour évaluer cette contamination carbonée à la surface des optiques est la méthode dite « witness sample test » WS (échantillon témoin) [Pollentier et al., 2011, 2010; Harned, 2011; Hill et al., 2011a]. Le coût de fabrication des optiques de projection et masques étant très élevé, il est délicat de tester les résines directement dans les outils de lithographie EUV. Il a donc fallu développer des bancs de tests

ayant des conditions expérimentales proches de celles des outils de lithographie EUV. Trois principales configurations d'outils utilisant cette méthodologie sont brièvement présentées dans la section 2.4.1 suivante.

2.4.1. Dispositifs expérimentaux

La première configuration utilisée par l'IMEC (Cf. Figure 2-4) consiste à exposer la résine et le WS avec un flux de photons EUV provenant d'une seule source.

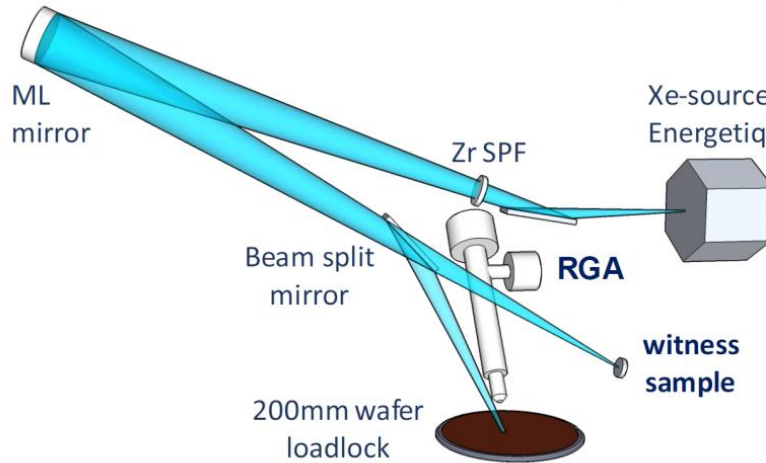
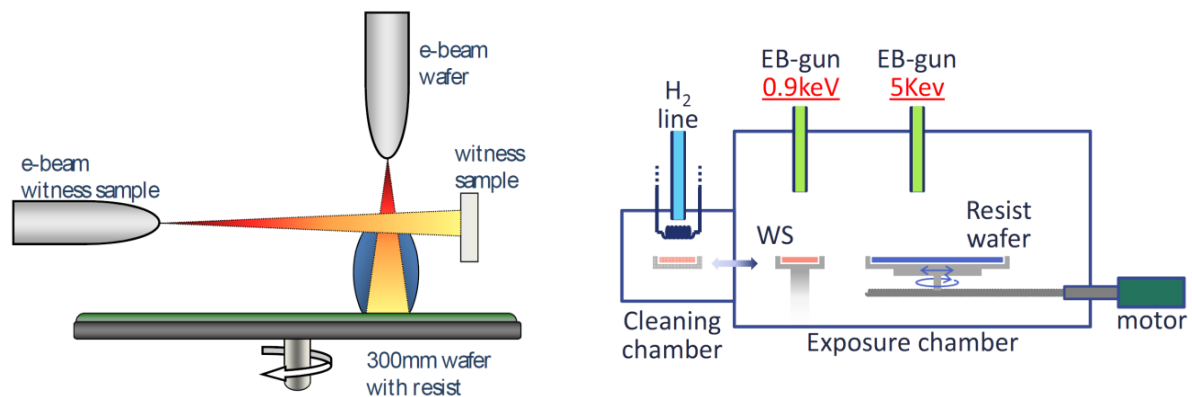


Figure 2-4 : Représentation schématique d'un outil de tests de contamination utilisant un seul faisceau EUV pour exposer la résine et le WS, extraite de [Pollentier et al., 2010]

Dans cet équipement, le faisceau EUV issu de la source est filtré par un filtre spectral en zirconium (Zr SPF) et transmis par un ensemble de miroirs multicouches. Avant d'arriver sur les surfaces à exposer, le faisceau EUV est divisé en deux flux : l'un réfléchi pour l'exposition de la résine et l'autre réfracté pour l'exposition de la surface du WS. Cette division du faisceau se fait grâce à un miroir semi-réfléchissant (en anglais, *beam splitter* ou *beam split mirror*). La particularité de ce type de miroirs est de ne réfléchir qu'une partie de la lumière qu'il reçoit, et de laisser passer l'autre partie.



a) Schéma de l'outil de test de contamination utilisé par ASML, extrait de [Pollentier et al., 2010]

b) Schéma de l'outil de test de contamination utilisé par EIDEC, extrait de [Sugie et al., 2013]

Figure 2-5 : Représentation schématique des outils de tests de contamination utilisant deux canons à électrons pour insoler la résine et craquer les molécules dégazées sur le WS e utilisée par a) ASML et b) EIDEC

La seconde configuration est utilisée dans les outils ASML (Figure 2-5-a) et EIDEC (Figure 2-5-b). Le principe consiste à utiliser deux canons à électrons à des énergies différentes pour l'exposition de la résine et du WS. Le film de résine est exposé avec une énergie de 5 keV alors que l'énergie utilisée pour l'insolation de la surface du WS est beaucoup plus faible (~1 keV). Ce choix vise à favoriser les interactions entre les molécules adsorbées en surface du WS et les électrons.

La troisième configuration d'outils est une combinaison des deux premières. Elle est utilisée par l'IMEC [Pollentier et al., 2012] et SEMATECH [Denbeaux et al., 2013], (Cf. Figure 2-6). Dans cette configuration, les insulations de la résine et le WS se font soit avec un flux de photons EUV, soit avec un faisceau d'électrons.

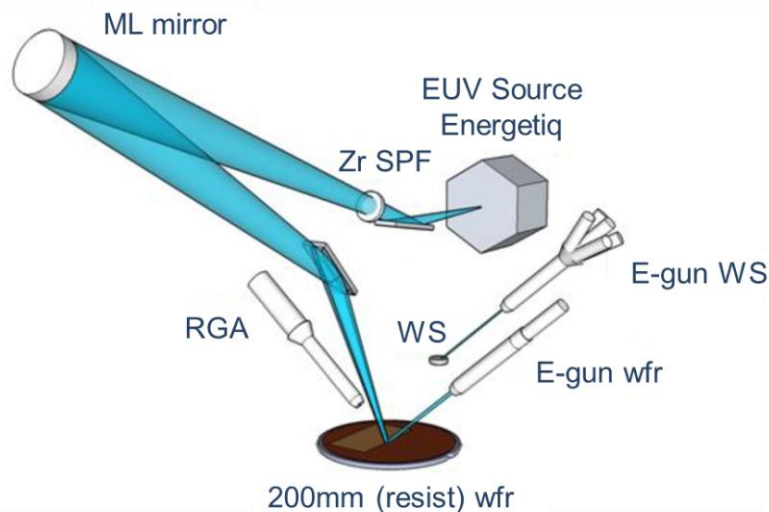


Figure 2-6 : Représentation schématique d'un outil de tests de contamination « hybride » utilisant soit un flux EUV, soit un faisceau d'électrons pour exposer la résine et un deuxième faisceau d'électrons pour irradier le WS

Même si le principe de tests de contamination de toutes ces configurations est identique, chacune d'elles présente ses avantages et ses inconvénients. Par exemple, l'avantage de la première configuration est que celle-ci utilise un rayonnement EUV pour dégazer la résine comme dans un réel outil de lithographie EUV. L'inconvénient de cette configuration est le temps pour faire les tests qui est assez long car les sources EUV disponibles aujourd'hui pour réaliser ces tests ont une faible puissance (~10 W). La deuxième configuration d'équipement permet de tester les résines à moindre coût et de façon plus rapide (comparativement à la première configuration). ASML utilise notamment un banc de tests ayant cette configuration pour évaluer les résines avant de les passer dans les réels outils de lithographie EUV [Pollentier et al., 2010]. La troisième configuration permet tout simplement de rassembler les avantages des précédentes dans un même banc de tests.

Indépendamment de leurs configurations, ces bancs de tests fonctionnent dans la même gamme de vide que les équipements de lithographie EUV en cours de développement ($\sim 1.10^{-7}$ Pa). Certains de ces outils de tests sont associés à un réacteur de plasma hydrogène permettant le nettoyage des optiques (WS) après chaque test de contamination (cf. Figure 2-5-b). Il est, en effet, déterminant que l'état initial de la surface du WS soit exactement le même avant chaque séquence de contamination lorsqu'un WS est réutilisé.

Après exposition, l'échantillon témoin (WS) est extrait de la chambre. Les techniques « ex-situ » telles que l'ellipsométrie spectroscopique (SE) et la spectrométrie de photoélectrons

induits par rayons X (XPS) sont alors utilisées pour mesurer l'épaisseur et la composition élémentaire de la couche de contamination [Chang et al., 2013], respectivement. Ces techniques seront décrites plus en détails dans le troisième chapitre de ce manuscrit.

Les principaux résultats d'études de contamination des optiques bombardés par un flux de photons sont présentés dans la section 2.4.2 suivante.

2.4.2. Principaux résultats

Les premières publications étudiant la contamination des optiques en réflexion sous exposition photonique de forte énergie concernent les lignes synchrotron à rayons X. Les mécanismes de formation de la couche de contamination à la surface des matériaux exposés ont été étudiés pour la première fois en 1983 par l'équipe de K. Boller [Boller et al., 1983]. Ces travaux ont eu pour objectif de déterminer si la dégradation des molécules d'hydrocarbure en surface des miroirs était amorcée par le flux photonique incident ou par les électrons photo-émis issus de l'excitation des atomes de la couche superficielle du miroir. Grâce à la mesure de la vitesse de croissance de la couche de carbone au cours du temps d'exposition, cette équipe a pu conclure que, seuls les électrons photo-émis de plus faible énergie, pouvaient amorcer la réaction de décomposition des hydrocarbures et conduire à la formation d'un film de carbone stable en surface des optiques.

La Figure 2-7 ci-après présente les valeurs d'épaisseur de la couche de contamination obtenues en fonction de la dose appliquée sur le miroir de test.

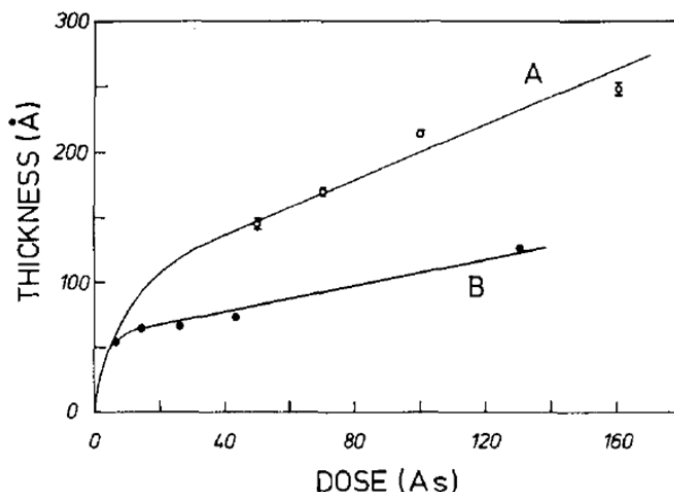


Figure 2-7 : Tracé de l'épaisseur de la couche de contamination (en Å) en fonction de la dose appliquée (en A·s). La courbe A est obtenue avec une pression de molécules (C_3H_8CO) de $1-2 \cdot 10^{-5}$ Torr et à la température du miroir maintenue à 29 °C. La courbe B est obtenue avec une pression de molécules de $1-2 \cdot 10^{-6}$ Torr et à la température du miroir de 25°C. L'énergie du faisceau EUV utilisé est de 3,3 GeV [Boller et al., 1983]

L'allure des courbes A et B de la Figure 2-7 suggère que la croissance de la couche de contamination sur les optiques se fait suivant deux régimes : un régime initial où le taux de croissance est rapide jusqu'à une épaisseur de 50 Å (courbe B) ou 100 Å (courbe A) et un régime où on observe une croissance asymptotique, avec une vitesse beaucoup plus faible. Le taux de croissance dans le régime de croissance rapide est au moins 5 fois supérieur au taux asymptotique.

En outre, l'analyse et la compréhension des résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude ont permis aux auteurs de proposer le schéma réactionnel présenté sur la Figure 2-8 : les photons incidents vont céder toute leur énergie aux atomes de la couche superficielle du miroir (ou de la couche de contamination déjà présente), ce qui provoque leur excitation. Il s'ensuit l'éjection d'électrons primaires qui, par collisions inélastiques avec les atomes du matériau, vont générer plusieurs électrons secondaires de faible énergie (quelques eV) à la surface du miroir. Ce sont ces électrons secondaires d'énergie plus faible qui permettent la dissociation des molécules hydrocarbonées physisorbées à la surface du substrat.

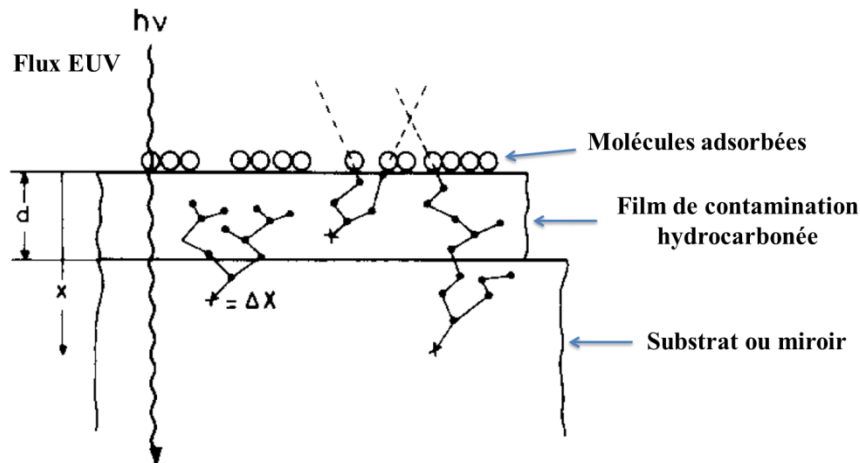


Figure 2-8 : Mécanisme de dégradation des molécules dégazées et adsorbées en surface du substrat par les électrons secondaires. Création (ΔX) et multiplication (\bullet) des photoélectrons en direction de la surface, figure extraite de [Boller et al., 1983]

La modélisation du processus de contamination par K. Boller a permis de démontrer que la vitesse de contamination dépendait : de la dose d'exposition, de la pression dans la chambre d'exposition et de la température du substrat exposé. En effet, ces deux derniers paramètres influent directement sur la probabilité de physisorption des molécules hydrocarbonées à la surface du substrat [Bird et al., 2007].

Au début des années 2000, l'équipe de R. Kurt [Kurt et al., 2002] a confirmé que la croissance de la couche dépend principalement de la capacité des molécules hydrocarbonées à se physisorber à la surface du miroir, c'est à dire du coefficient d'adsorption : χ . Cette équipe a également montré que la couche de contamination est principalement formée de carbone, à plus de 90%, et ceci quelle que soit la molécule hydrocarbonée initialement physisorbée, et que sa structure cristallographique est proche de celle du graphite.

Depuis ces travaux exploratoires, de nombreux acteurs ont étudié la contamination des optiques. Par la méthode dite « witness sample », [Denbeaux et al., 2013; Pollentier et al., 2013; Chang et al., 2013] reportent les résultats de croissance de la couche de contamination similaires lorsqu'on expose les résines avec d'une part, un outil d'exposition EUV et d'autre part, avec un outil d'exposition par faisceau d'électrons. De plus, ces publications confirment que l'épaisseur de la couche de contamination augmente avec la dose d'exposition. Cette observation a aussi été faite dans [Tarrio et al., 2013] où il a été montré que pour obtenir le taux de croissance maximum, il faut être dans le régime dit de « précurseurs limitant » ou d'« intensité saturée ». Cela signifie que l'intensité du faisceau doit être suffisamment élevée pour que toutes les molécules adsorbées en surface soient décomposées sous l'effet du faisceau (nombre d'électrons impliqués dans la croissance très supérieur au nombre de précurseurs adsorbés). Dans ce régime d'« intensité saturée », le taux de croissance de la

couche de contamination est proportionnel à la pression (taux d'adsorption de molécules en surface de l'optique) et représente le taux de croissance maximum possible d'une résine donnée avec les conditions d'exposition données.

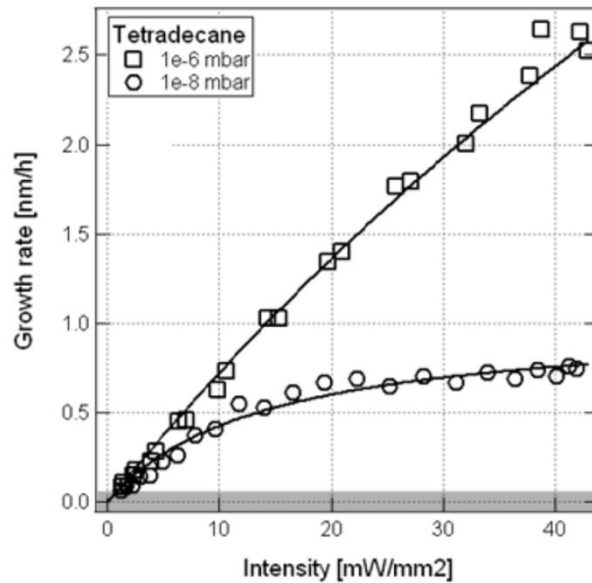


Figure 2-9 : Taux de croissance de la couche de contamination en fonction de l'intensité du faisceau de photons EUV et de la pression partielle de tétradécane. La bande grise correspond à la contamination résiduelle due à la pression limite dans la chambre de tests, extraite de [Hill et al., 2011b]

Des études antérieures [Hill et al., 2011b] au sein du NIST (*National Institute of Standards and Technology*) avaient démontré que si l'intensité du rayonnement sur le « witness sample » est significativement en dessous de la valeur de seuil du régime dit « précurseurs limitant », la variation du taux de croissance de la couche de contamination en fonction de la pression devient quasi-logarithmique, ce qui entraînerait une sous-estimation du taux de croissance de la couche de contamination due au dégazage de la résine. Ce constat est illustré en Figure 2-9 où l'on voit clairement que le taux de croissance dépend du régime dans lequel la croissance de la couche de contamination survient. Par exemple, pour une intensité de faisceau de $20 \text{ mW}\cdot\text{mm}^{-2}$, le taux de croissance est d'environ $0,6 \text{ nm}\cdot\text{h}^{-1}$ avec une pression de tétradécane de $1\cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ et d'environ $1,4 \text{ nm}\cdot\text{h}^{-1}$ avec une pression de $1\cdot 10^{-6} \text{ mbar}$.

En somme, tous les travaux réalisés sur le phénomène de dégazage de résines dans le cas de la lithographie EUV montrent que celui-ci conduit à la formation d'une couche carbonée en surface des optiques. Ce phénomène inévitable peut néanmoins être jugulé si des solutions de nettoyage « in-situ », rapides et efficaces, sont incorporées dans les outils de lithographie sous vide. Certaines de ces solutions sont présentées dans la section 2.4.3 suivant.

2.4.3. Nettoyage des optiques contaminées en lithographie EUV

Afin de minimiser la contamination des optiques EUV, la solution la plus efficace est de diminuer considérablement la concentration des molécules hydrocarbonées dans la chambre d'exposition autour du système d'optiques de projection. En effet, plusieurs solutions sont à l'étude pour réduire la dégradation des optiques et masque EUV due au dégazage des résines. Par exemple, une des solutions serait de disposer d'une architecture de machine complexe et

coûteuse intégrant un sas qui va permettre d'isoler le substrat exposé des optiques et/ou du masque en réflexion [Mertens et al., 2000; Miura et al., 2006].

Aujourd'hui, les solutions développées pour minimiser la contamination des optiques n'empêchent pas complètement la formation de cette couche superficielle. Si l'oxydation de la couche supérieure des miroirs provoque une dégradation irréversible de sa structure, la contamination carbonée, qui conduit à la formation d'une couche supplémentaire, qui peut être éliminée par des traitements appropriés. C'est pour cette raison que des procédés de nettoyage ont été développés afin de « régénérer » les optiques des outils d'expositions pour augmenter leur durée d'utilisation. Il s'agit souvent d'appliquer un plasma ionique réactif sur la couche carbonée. Ces traitements peuvent être réalisés « in-situ », c'est à dire directement dans la chambre d'exposition, ou « ex-situ », après un démontage complet des systèmes optiques. Au niveau industriel, ce procédé de nettoyage « ex-situ » n'est pas retenu en raison de son coût en temps et en main d'œuvre. Les fabricants préfèrent bien évidemment installer les systèmes de nettoyage « in-situ » sur les outils d'exposition [Meiling et al., 2006].

Les espèces constituant les plasmas doivent répondre à deux principaux critères :

- Elles doivent être hautement réactives avec les molécules constituant la couche de contamination hydrocarbonée ;
- Elles ne doivent pas dégrader les différentes couches constitutives des optiques (modification de la surface, de la composition, de la rugosité et de l'épaisseur) et bien sûr ne présenter aucun impact sur leurs propriétés optiques.

Les plasmas les plus souvent étudiés pour cette application sont les plasmas à base d'oxygène ou d'hydrogène. En effet, les espèces actives réagissent avec le carbone déposé en surface pour conduire à des dérivés CO, CO₂ ou CH_x et ainsi d'éliminer cette contamination superficielle [Graham et al., 2002; Klebanoff et al., 2002; Joh et al., 2008; Morgan et al., 2010]. En effet, plusieurs publications ont montré que la présence d'un flux d'hydrogène atomique proche des miroirs peut également permettre de réduire de façon très significative la couche de carbone en surface des optiques [Graham et al., 2002; Thomas et al., 1992; Motai et al., 2007].

Cependant, plusieurs acteurs continuent de travailler sur l'amélioration de l'efficacité du nettoyage des systèmes optiques en testant de nouvelles solutions de nettoyage. Par exemple, [Kogaku, 2006] propose un dépôt de platine à la surface du masque pour limiter l'adhérence de la couche de contamination hydrocarbonée. En 2012, l'utilisation d'oxygène et d'éthylène en phase vapeur, assistée par une lampe au mercure (254 nm de longueur d'onde), pour éliminer la couche de contamination a été brevetée [RENE SAS ELECTRONICS CROP et al., 2012]. Des propositions similaires ont également été faites par [Hamamoto et al., 2005; Schürmann et al., 2010; Strein et al., 2008]. En effet, ces équipes proposent l'utilisation d'un gaz (l'oxygène par exemple) assisté, soit par un faisceau EUV, soit par un faisceau à 172 nm.

Enfin, [Davis et al., 2014; Kakutani et al., 2007] proposent respectivement, l'utilisation de l'oxygène et de l'oxyde d'azote (NO) assisté par un faisceau d'électrons de faible énergie et, l'utilisation de l'éthanol assisté par un rayonnement EUV à 13,5 nm.

Une autre approche, plus efficace et moins laborieuse, consiste à attaquer le problème à sa source, c'est-à-dire, à optimiser la chimie des résines EUV afin qu'elles dégagent le moins d'espèces contaminantes possible pendant l'étape d'exposition.

Il est à noter qu'aucune des solutions de nettoyage des optiques proposées à ce jour ne permet de nettoyer intégralement le dépôt de la couche de contamination présente sur des optiques.

2.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fait un état de l'art des principaux résultats d'études du phénomène de dégazage des résines dans le cas de la lithographie EUV. Tous les résultats d'études de dégazage publiés sont concordants et montrent que le dégazage des résines à amplification chimique est composé :

- des fragments du PAG, issus de sa photo-dégradation ;
- des groupements protecteurs, issus de la réaction d'amplification chimique ;
- et parfois de quelques traces de solvant et additifs.

De plus, ces études ont permis de mettre clairement en évidence ce phénomène et son impact sur les optiques EUV. En effet, le dégazage conduit à la formation d'une couche carbonée en surface des optiques et des masques, qui perdent ainsi leur réflectivité au cours des expositions. Aujourd'hui, plusieurs solutions sont à l'étude afin d'éradiquer cette problématique. La solution la plus avancée à ce jour est le nettoyage par plasma des optiques contaminées.

Depuis une dizaine d'années, les études de dégazage ont été consacrées principalement à la lithographie EUV. Aujourd'hui, beaucoup de travaux restent donc à faire dans le cadre de la lithographie électronique multifaisceaux.

L'état de l'art fait sur la problématique de dégazage de résines pour la lithographie EUV a inspiré la mise au point de ces travaux de thèse consacrés à l'étude du dégazage de résines et de la contamination induite pour la lithographie électronique multifaisceaux. Mes travaux sont axés principalement sur les études de mécanismes qui gouvernent le dégazage des résines et la contamination induite au niveau des optiques électroniques.

Dans le chapitre suivant, nous allons décrire d'une part, toutes les techniques d'analyse et de caractérisation utilisées et d'autre part, l'équipement et les méthodologies développés au cours de mes travaux pour étudier le phénomène de dégazage de résines.

2.6. Références

[Bird et al., 2007] R.B. Bird, W.E. Stewart et E.N. Lightfoot, "Transport Phenomena". *John Wiley & Sons*, ISBN n° 9780470115398, 2007.

[Boller et al., 1983] K. Boller, R.-P. Haelbich, H. Hogrefe, W. Jark et C. Kunz, "Investigation of carbon contamination of mirror surfaces exposed to synchrotron radiation", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, vol. 208, n° 1, 273-279, 1983.

[Chang et al., 2013] S.-H. Chang, S.-F. Chen, Y.-Y. Chen, M.-C. Chien, S.-C. Chien, T.-L. Lee, J.J.H. Chen et A. Yen, "Balancing lithographic performance and resist outgassing in EUV resists", *Proceedings of SPIE*, 867900, 2013.

[Chauhan et al., 2000] M.M. Chauhan et P.F. Nealey, "Outgassing of photoresists in extreme ultraviolet lithography", *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 18, n° 6, 3402-3407, 2000.

[Davis et al., 2014] D.J. Davis, G. Kyriakou, R.B. Grant, M.S. Tikhov et R.M. Lambert, "Toward the in situ remediation of carbon deposition on ru-capped multilayer mirrors intended for EUV lithography : Exploiting the electron-induced chemistry", *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, n° 33, 12165-12168, 2014.

[Dean et al., 2006] K.R. Dean, K.E. Gonsalves et M. Thiyagarajan, "Effects of material design on extreme ultraviolet (EUV) resist outgassing", *Proceedings of SPIE*, vol. 6153, 61531E-61531E-9, 2006.

[Denbeaux et al., 2013] G. Denbeaux, Y. Kandel, G. Kane, D. Alvarado, M. Upadhyaya, Y. Khopkar, A. Friz, K. Petrillo, J. Sohn, C. Sarma et D. Ashworth, "Resist outgassing contamination growth results using both photon and electron exposures", *Proc. of SPIE*, 86790L-8, 2013.

[Dentinger, 2000] P.M. Dentinger, "Outgassing of photoresist materials at extreme ultraviolet wavelengths", *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 18, n° 6, 3364, 2000.

[Domke et al., 2005] W.-D. Domke, K. Kragler, M. Kern, K. Lowack, O. Kirch et M. Bertolo, "Comparison of resist outgassing at wavelengths from 193 nm to 13 nm", *Proceedings of SPIE*, vol. 5753, 1066-1075, 2005.

[Graham et al., 2002] J., Samuel Graham, M.E. Malinowski, C. Steinhaus, P.A. Grunow et L.E. Klebanoff, "Studies of EUV contamination mitigation", *Proceedings of SPIE*, vol. 4688, 431-441, 2002.

[Hamamoto et al., 2005] K. Hamamoto, Y. Tanaka, T. Watanabe, N. Sakaya, M. Hosoya, T. Shoki, H. Hada, N. Hishinuma, H. Sugahara et H. Kinoshita, "Cleaning of extreme ultraviolet lithography optics and masks using 13.5 nm and 172 nm radiation", *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 23, n° 1, 247-251, 2005.

[Harned, 2011] N. Harned, "NXE resist outgas testing update", *IEUVI Resist TWG Miami*, 2011.

[Hill et al., 2011a] S.B. Hill, N. Faradzhev, L.J. Richter, C. Tarrío, S. Grantham, R. Vest et T.B. Lucatoro, "Wavelength Dependence of EUV Induced Optics Contamination Rates", *International Symposium on Extreme Ultraviolet Lithography in Miami*, 2011.

[Hill et al., 2011b] S.B. Hill, N.S. Faradzhev, L.J. Richter, S. Grantham, C. Tarrío, T.B. Lucatoro, S. Yulin, M. Schürmann, V. Nesterenko et T. Feigl, "Optics contamination studies in support of high-throughput EUV lithography tools", *Proceedings of SPIE*, 79690M-79690M, 2011.

[Joh et al., 2008] V. Herpen M.M. Joh, B.V. Yevgenyevich, S. Mandeep, V. Harm-Jan et K.D.J. Wilfred, "Illumination System, Lithographic Apparatus, Mirror, Method of Removing Contamination from a Mirror and Device Manufacturing Method", WO2008079008 (A2), 2008.

[Jouve, 2006] A. Jouve, "Limitations des résines à amplification chimique destinées à la réalisation du noeud technologique 32 nm", *Institut National Polytechnique : Grenoble, France*, Thèse de doctorat, 2006.

[Kakutani et al., 2007] Y. Kakutani, M. Niibe, Y. Gomei, H. Takase, S. Terashima, S. Matsunari, T. Aoki, K. Murakami et Y. Fukuda, "Inhibition of Contamination of Ru-Capped Multilayer Mirrors for Extreme Ultraviolet Lithography Projection Optics by Ethanol", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 46, n° 9S, 6155, 2007.

[Klebanoff et al., 2002] L.E. Klebanoff, P.A. Grunow, J., Samuel Graham, W.M. Clift, A.H. Leung et S.J. Haney, "Environmental data from the engineering test stand", *Proceedings of SPIE*, vol. 4688, 310-315, 2002.

[Kobayashi et al., 2008a] S. Kobayashi, J.J. Santillan et T. Itani, "Quantitative analysis of EUV resist outgassing", *Proceedings of SPIE*, 692345-692345-9, 2008.

[Kobayashi et al., 2008b] S. Kobayashi, J.J. Santillan et T. Itani, "EUV Resist Outgassing: Quantification and Release Mechanisms", *J. Photopolym. Sci. Technol.*, vol. 21, n° 4, 469-474, 2008.

[Kobayashi et al., 2009a] S. Kobayashi, J.J. Santillan, H. Oizumi et T. Itani, "EUV resist outgassing quantification and application", *Proceedings of SPIE*, 72731P-72731P-12, 2009.

[Kobayashi et al., 2009b] S. Kobayashi, J.J. Santillan, H. Oizumi et T. Itani, "EUV resist outgassing release characterization and analysis", *Microelectron. Eng.*, vol. 86, n° 4-6, 479-482, 2009.

[Kogaku, 2006] N. Kogaku, "Multilayered Reflecting Mirror, Euv Exposure System and Removal Method for Carbon Contamination on Multilayered Mirror", JP2006194690 (A), 2006.

[Kunz et al., 1999] R.R. Kunz et D.K. Downs, "Outgassing of organic vapors from 193 nm photoresists: Impact on atmospheric purity near the lens optics", *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 17, n° 6, 3330-3334, 1999.

[Kurt et al., 2002] R. Kurt, M. van Beek, C. Crombeen, P. Zalm et Y. Tamminga, "Radiation-induced carbon contamination of optics", *Proc. of SPIE*, vol. 4688, 702-709, 2002.

- [Masuda et al., 2006] S. Masuda, Y. Kawanishi, S. Hirano, S. Kamimura, K. Mizutani, S. Yasunami et Y. Kawabe, "The material design to reduce outgassing in acetal-based chemically amplified resist for EUV lithography", *Proceedings of SPIE*, vol. 6153, 615342-615342-8, 2006.
- [Mebiene-Engohang et al., 2014] A.-P. Mebiene-Engohang, P. Michallon, R. Tiron, H. Fontaine, B. Icard, D. Bensahel, L. Pain et J. Boussey, "Resist outgassing assessment for multi electron beams lithography", *Microelectron. Eng.*, vol. 125, 58- 61, 2014.
- [Meiling et al., 2006] H. Meiling, H. Meijer, V. Banine, R. Moors, R. Groeneveld, H.-J. Voorma, U. Mickan, B. Wolschrijn, B. Mertens, G. van Baars, P. Kürz et N. Harned, "First performance results of the ASML alpha demo tool", *Proceedings of SPIE*, vol. 6151, 615108-615108-12, 2006.
- [Mertens et al., 2000] B.M. Mertens, B. van der Zwan, P.W.H. de Jager, M. Leenders, H.G.C. Werij, J.P.H. Benschop et A.J.J. van Dijsseldonk, "Mitigation of surface contamination from resist outgassing in EUV lithography", *Microelectron. Eng.*, vol. 53, n° 1-4, 659-662, 2000.
- [Miura et al., 2006] T. Miura, K. Murakami, K. Suzuki, Y. Kohama, Y. Ohkubo et T. Asami, "Nikon EUVL development progress summary", *Proceedings of SPIE*, vol. 6151, 615105-615105-10, 2006.
- [Morgan et al., 2010] C.G. Morgan, P.P. Naulleau, S.B. Rekawa, P.E. Denham, B.H. Hoef, M.S. Jones et R. Vane, "Removal of surface contamination from EUV mirrors using low-power downstream plasma cleaning", *Proceedings of SPIE*, vol. 7636, 76361Q-76361Q-10, 2010.
- [Motai et al., 2007] K. Motai, H. Oizumi, S. Miyagaki, I. Nishiyama, A. Izumi, T. Ueno, Y. Miyazaki et A. Namiki, "Atomic hydrogen cleaning of Ru-capped EUV multilayer mirror", *Proceedings of SPIE*, vol. 6517, 65170F-65170F-8, 2007.
- [Nishiyama et al., 2008] Y. Nishiyama, T. Anazawa, H. Oizumi, I. Nishiyama, O. Suga, K. Abe, S. Kagata et A. Izumi, "Carbon contamination of EUV mask: film characterization, impact on lithographic performance, and cleaning", *Proc. of SPIE*, 692116-10, 2008.
- [Oizumi et al., 2010] H. Oizumi, K. Matsumaro, J. Santillan et T. Itani, "Evaluations of EUV resist outgassing by gas chromatography mass spectrometry (GC-MS)", *Proceedings of SPIE*, 76362W-76362W-8, 2010.
- [Pollentier et al., 2010] I. Pollentier, A.-M. Goethals, R. Gronheid, J. Steinhoff et J. Van Dijk, "Characterization of EUV optics contamination due to photoresist related outgassing", *Proc. of SPIE*, 76361W-10, 2010.
- [Pollentier et al., 2011] I. Pollentier, I. Neira et R. Gronheid, "Assessment of resist outgassing related EUV optics contamination for CAR and non-CAR material chemistries", *Proceedings of SPIE*, 797208-797208-12, 2011.
- [Pollentier et al., 2012] I. Pollentier, R. Lokasani et R. Gronheid, "Assessment of Challenges in EUV Resist Outgassing and Contamination Characterization", *J. Photopolym. Sci. Technol.*, vol. 25, n° 5, 609-616, 2012.

[Pollentier et al., 2013] I. Pollentier, R. Lokasani, R. Gronheid, S. Hill, C. Tarrío et T. Lucatorto, "Relationship between resist related outgassing and witness sample contamination in the NXE outgas qualification using electrons and EUV", *Proceedings of SPIE*, 86790K, 2013.

[RENE SAS ELECTRONICS CROP et al., 2012] RENE SAS ELECTRONICS CROP et FUJITSU SEMICONDUCTOR LTD, "Cleaning Method and Cleaning Device", JP2012146712 (A), 2012.

[Santillan et al., 2008a] J.J. Santillan, S. Kobayashi et T. Itani, "EUV resist outgassing analysis in Selete", *Proceedings of SPIE*, 692342-692342-9, 2008.

[Santillan et al., 2008b] J.J. Santillan, S. Kobayashi et T. Itani, "Outgassing Quantification Analysis of Extreme Ultraviolet Resists", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, n° 6, 4922-4925, 2008.

[Schürmann et al., 2010] M. Schürmann, S. Yulin, V. Nesterenko, T. Feigl, N. Kaiser, B. Tkachenko et M.C. Schürmann, "Multi-technique study of carbon contamination and cleaning of Mo/Si mirrors exposed to pulsed EUV radiation", *Proceedings of SPIE*, vol. 7636, 76361P-76361P-9, 2010.

[Strein et al., 2008] E. (Liz) Strein et D. Allred, "Eliminating carbon contamination on oxidized Si surfaces using a VUV excimer lamp", *Thin Solid Films*, vol. 517, n° 3, 1011-1015, 2008.

[Sugie et al., 2012] N. Sugie, T. Takahashi, K. Katayama, I. Takagi, Y. Kikuchi, E. Shiobara, H. Tanaka, S. Inoue, T. Watanabe, T. Harada et H. Kinoshita, "Comparison of Resist Outgassing Characterization between High Power EUV and EB", *J. Photopolym. Sci. Technol.*, vol. 25, n° 5, 617-624, 2012.

[Sugie et al., 2013] N. Sugie, T. Takahashi, K. Katayama, I. Takagi, Y. Kikuchi, H. Tanaka, E. Shiobara et S. Inoue, "Resist outgassing characterization based on the resist compositions and process", *Proceedings of SPIE*, 86792E, 2013.

[Tarrío et al., 2013] C. Tarrío, R.F. Berg, S.B. Hill, S. Grantham, N.S. Faradzhev et T.B. Lucatorto, "Effects of varying the parameters in witness-sample-based photoresist outgas testing: dependence of the carbon growth on pumping speed and the dose, time, and area of resist exposure", *Proc. of SPIE*, 867920-11, 2013.

[Thomas et al., 1992] R.E. Thomas, M.J. Mantini, R.A. Rudder, D.P. Malta, S.V. Hattangady et R.J. Markunas, "Carbon and oxygen removal from silicon (100) surfaces by remote plasma cleaning techniques", *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 10, n° 4, 817-822, 1992.

[Tiron et al., 2010] R. Tiron, S. Derrough, H. Fontaine, S. Cetre, D. Perret, J.W. Thackeray et P. Paniez, "193nm resist deprotection study from outgassing measurements by TD-GCMS/FID", in *26th European Mask and Lithography Conference*, 75450G-75450G, 2010.

[Watanabe et al., 2001] T. Watanabe, H. Kinoshita, H. Nii, K. Hamamoto, H. Tsubakino, H. Hada, H. Komano et S. Irie, "Photoinduced outgassing from the resist for extreme ultraviolet lithography by the analysis of mass spectroscopy", *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 19, n° 3, 736-742, 2001.

[Watanabe et al., 2004] T. Watanabe, K. Hamamoto, H. Kinoshita, H. Hada et H. Komano, "Resist Outgassing Characteristics in Extreme Ultraviolet Lithography", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 43, n° 6B, 3713-3717, 2004.

[Yueh et al., 2005] W. Yueh, H.B. Cao, V. Thirumala et H. Choi, "Quantification of EUV resist outgassing", *Proceedings of SPIE*, vol. 5753, 765-770, 2005.

Chapitre 3

Dispositifs expérimentaux : Techniques d'analyse utilisées & Banc d'études du dégazage développé

3

Dispositifs expérimentaux : Techniques d'analyse utilisées & Banc d'études du dégazage développé

Sommaire

3.1. Introduction	59
3.2. Techniques d'analyse et de caractérisation	60
3.2.1. Spectrométrie de masse (MS).....	60
3.2.1.1. Principe	61
3.2.1.2. Description.....	61
3.2.2. Analyse thermogravimétrique (TGA)	64
3.2.3. Thermodésorption – Chromatographie gazeuse – Spectrométrie de masse.....	65
3.2.3.1. Thermodésorption (TD).....	66
3.2.3.2. Chromatographie en phase gazeuse (GC).....	66
3.2.4. Ellipsométrie spectroscopique.....	67
3.2.5. La spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	69
3.2.6. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	69
3.3. Banc de tests de dégazage de résines à 5 keV	71
3.3.1. Description générale.....	71
3.3.2. Calibration du banc	74
3.3.2.1. Mesure de la vitesse de pompage.....	74
3.3.2.2. Calibration du spectromètre de masse quadripolaire (QMS).....	77
3.3.2.3. Stratégie d'écriture pour contrôler la dose d'exposition.....	80
3.4. Conclusion	88
3.5. Références.....	89

3.1. Introduction

Les techniques d'analyse et de caractérisation utilisées au cours de cette thèse sont décrites dans ce chapitre. Les études « in-situ » du phénomène de dégazage des résines et son impact sur la contamination des simulateurs d'optiques électroniques, appelés « mimic », sont réalisées au sein du banc de tests développé au cours de cette thèse. Ce banc est également décrit en détails dans ce chapitre.

Pour comprendre les mécanismes physico-chimiques qui surviennent lors du dégazage de résines et identifier les espèces dégazées, les techniques d'analyse et de caractérisation suivantes ont été utilisées :

- La spectrométrie de masse à analyseur quadripolaire : technique d'analyse pour caractériser et quantifier en temps réel les molécules au cours du dégazage ;
- Le couplage en série de la thermodésorption, de la chromatographie gazeuse et de la spectrométrie de masse : technique permettant de séparer et d'identifier les espèces dégazées ;
- L'analyse thermogravimétrique pour déterminer la température de décomposition du polymère de la résine ;
- L'ellipsométrie pour contrôler l'épaisseur de résine étalée sur le substrat.

La contamination carbonée dans les trous des mimics, induite par le dégazage des résines, est quant à elle caractérisée à l'aide de deux techniques :

- La spectroscopie de photoélectrons X : elle est utilisée pour déterminer la composition élémentaire de la couche de contamination ;
- La microscopie électronique à balayage : elle est utilisée pour caractériser la morphologie de cette couche et mesurer son épaisseur.

La spectrométrie de masse à analyseur quadripolaire est la seule technique d'analyse « in-situ » utilisée au cours de cette étude. Elle a, en effet, été implémentée à l'intérieur du banc de caractérisation des résines développé au cours de la thèse.

3.2. Techniques d'analyse et de caractérisation

Diverses techniques expérimentales ont été utilisées au cours de cette thèse. Certaines ont été utilisées pour les études de dégazage et d'autres dédiées aux études de contamination. Chacune d'elles est brièvement présentée dans ce sous-chapitre.

3.2.1. Spectrométrie de masse (MS)

La spectrométrie de masse est la principale technique utilisée dans cette thèse pour quantifier le dégazage de résines.

Il existe deux types de spectromètre de masse : le spectromètre à analyseur quadripolaire et le spectromètre à secteur magnétique. Le dernier type cité est le plus ancien et le plus connu [Bouchoux et al., 2005a] mais présente plusieurs inconvénients à savoir :

- sa faible sensibilité (comparée à celle du spectromètre à analyseur quadripolaire) ;
- son bruit électromagnétique (source de déviation indésirable du faisceau d'électrons issu du canon fixé sur la chambre de tests) ;
- son encombrement à cause de son volume et de son poids, respectivement de 1 m³ et 50 kg environ (non adaptables sur notre équipement) ;

Pour toutes ces raisons, un spectromètre de masse à analyseur quadripolaire (QMS), appelé également analyseur de gaz résiduels (RGA) a été adopté pour le suivi en temps réel du

dégazage de résines lors de l'exposition. Ce type de spectromètre de masse, capable de détecter des espèces dégazées dans des proportions très faibles (jusqu'à une pression partielle de $6,7 \cdot 10^{-14}$ mbar), est décrit ci-après.

3.2.1.1. Principe

La source d'ions ionise une molécule mais elle peut aussi la dissocier en plusieurs fragments neutres ou ionisés. Les ions obtenus sont dirigés vers l'analyseur quadripolaire et ils sont différenciés selon leur rapport m/z où m est la masse atomique de l'élément et z le nombre de charges élémentaires. Après leur passage dans le quadripôle, les ions arrivent sur le détecteur (collecteur Faraday ou multiplicateur d'électrons secondaires) pour être collectés (Cf. Figure 3-1). Le spectromètre de masse délivre ainsi un graphe décrivant l'intensité de chaque élément en fonction de son rapport m/z .

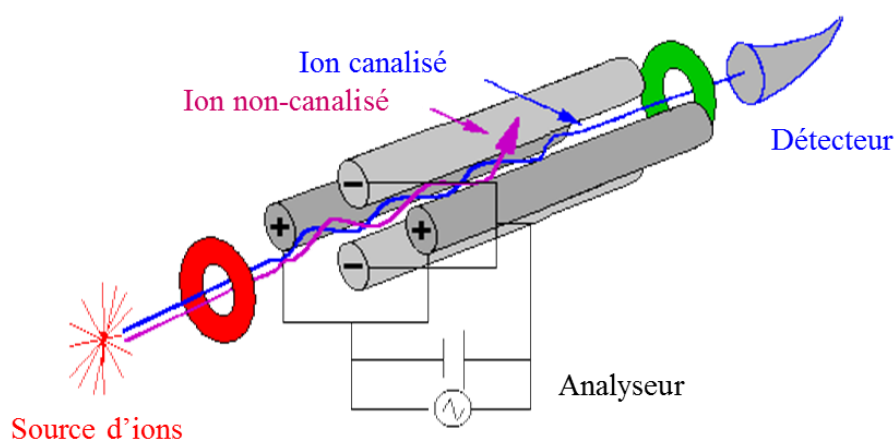


Figure 3-1 : Représentation schématique d'un spectromètre de masse à analyseur quadripolaire

3.2.1.2. Description

Comme nous venons de le voir précédemment, un spectromètre de masse comprend trois principales parties : la source d'ions, l'analyseur et le détecteur.

La source d'ions. Elle est destinée à ioniser les atomes et les molécules entrant dans le spectromètre (Cf. Figure 3-2 ci-après). Les ions produits auront une ou plusieurs charges. La source est basée sur le principe de l'émission d'électrons par l'échauffement d'un filament cathodique (tungstène ou iridium, par exemple). Ces électrons sont ensuite accélérés dans la source d'ions par une différence de potentiel et entrent en collision avec les molécules de gaz à analyser. Les ions formés sont ensuite dirigés vers l'analyseur quadripolaire à l'aide de lentilles électrostatiques.

L'énergie des électrons peut varier de 30 eV à 110 eV. A faible énergie, la molécule mère sera moins fragmentée et le signal de détection sera faible, tandis qu'à haute énergie, la molécule mère sera complètement fragmentée d'où une perte d'informations sur cette molécule. L'utilisation d'une différence de potentiel de 70 eV permet d'avoir un bon compromis du nombre de molécules ionisées par rapport au nombre de molécules entrantes dans la source [Bouchoux et al., 2005b].

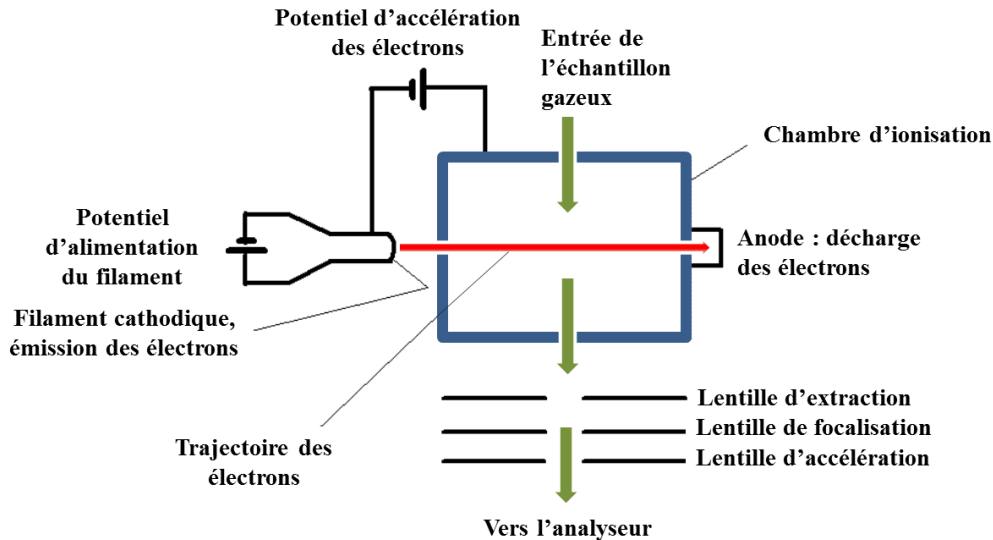


Figure 3-2 : Représentation schématique d'une source par impact électronique

L'analyseur quadripolaire. Après leur passage à travers les lentilles électrostatiques, les ions obtenus dans la source ont la même énergie cinétique à leur arrivée sur l'analyseur qui les sépare selon leur rapport m/z . Le principe de l'analyseur est basé sur le fait que l'accélération et la trajectoire des ions sous l'effet d'un champ électrique sont fonction du rapport m/z .

L'analyseur est constitué de quatre barres de section théoriquement hyperboliques alignées parallèlement selon l'axe (Oz) (Cf. Figure 3-3). Les barres opposées sont soumis au même potentiel $\pm\Phi_0$.

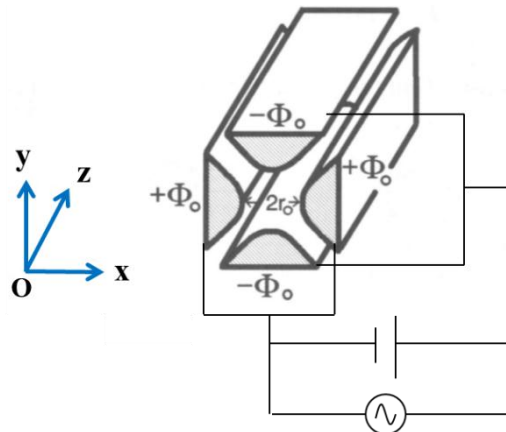


Figure 3-3 : Schéma de principe de l'analyseur quadripolaire à barres hyperboliques. Les lignes d'équipotentiel sont représentées en haut à gauche

Le principe est d'appliquer un potentiel électrique total constitué d'un potentiel alternatif quadripolaire superposé à un potentiel constant. Le potentiel électrique résultant sur les barres est de la forme :

$$\Phi_0 = +(U + V\cos\omega t) \quad (\text{Équation 3-1})$$

Et,

$$-\Phi_0 = -(U + V\cos\omega t) \quad (\text{Équation 3-2})$$

Où, $\pm\Phi_0$ représente la tension appliquée aux barres, ω la fréquence angulaire du signal alternatif, U est la tension continue et V est l'amplitude « zéro à pic » de la tension RF.

Un champ électrique quadripolaire est ainsi créé au niveau des barres polarisées par Φ_0 . Un ion positif pénétrant dans le quadripôle sera attiré vers une barre négative. Si le potentiel change avant son arrivée sur la barre, l'ion changera alors de direction. Il apparaît ainsi des conditions d'oscillations confinées ou non confinées des trajectoires ioniques. On parle d'oscillations confinées quand l'amplitude des trajectoires ioniques ne dépasse pas une valeur r_0 autour de l'axe (Oz), au-delà elles sont non confinées. Seul un ion ayant des oscillations confinées pourra être détecté à la sortie de l'analyseur quadripolaire tandis qu'un ion ayant des oscillations non confinées sera collecté par les électrodes de l'analyseur.

Un ion de masse faible subit plus fortement l'influence du potentiel alternatif contrairement à un ion de masse lourde qui possède une grande inertie. Dans le plan (yz), cet ion de masse faible sera par conséquent focalisé dans l'axe (Oz) tandis que l'ion de masse lourde se dirige vers une des deux électrodes de potentiel continu négatif $-U$ pour y être déchargé. Cet ion de masse faible est soumis, dans le plan (yz), à l'effet d'un filtre passe-bas en masse. Dans le plan (xz), l'effet inverse se produit. Un ion de masse lourde est ainsi stabilisé dans l'axe (Oz) par déviations successives par les électrodes positives en tension continue $+U$, alors qu'un ion de masse faible sera désaxé de (Oz) par la tension alternative. Les deux électrodes de potentiel $+\Phi_0$ se comportent comme un filtre passe-haut en masse. La combinaison des deux plans (xz) et (yz) permet de réaliser un filtre passe-bande de masse dans le quadripôle. La « masse de coupure » m/z est déterminée par les paramètres U et V et sa « largeur de bande » est égale à β , le rapport de U sur V ($\beta=U/V$).

Ce type d'analyseur permet d'obtenir à sa sortie une trajectoire des ions focalisée dans l'axe (Oz). Par contre, son facteur de transmission diminue pour des rapports m/z élevés.

Le détecteur. Les ions, après s'être séparés suivant leur rapport m/z , sont détectés électriquement. Les méthodes de détection varient avec la sensibilité et les vitesses de détection requises par l'étude :

- **Le collecteur de Faraday (FC) :** L'ion heurte le collecteur et lui transfère sa charge (Cf. Figure 3-4). Il en résulte alors un courant, proportionnel au nombre d'ions collectés, mesuré par un électromètre. La limite de mesure, pour un temps de quelques secondes, est de l'ordre de 10^{-16} A.

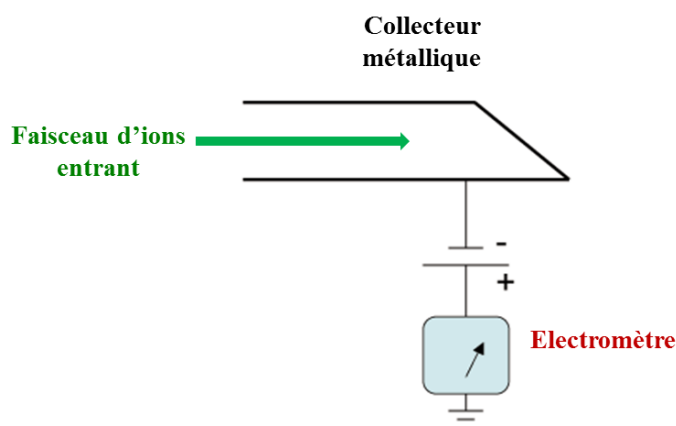


Figure 3-4 : Schéma de principe d'un collecteur de Faraday

Dans le cas où le courant d'ions est faible ou lorsque la phase gazeuse est dans un état de transition très court, le spectromètre de masse utilise un second système de détection décrit ci-après.

- **Le multiplicateur d'électrons secondaires (MES) :** A leur sortie de l'analyseur quadripolaire, les ions à détecter sont accélérés à une énergie de quelques keV pour frapper un premier multiplicateur à dynode. Ils libèrent ainsi des électrons secondaires qui sont eux-mêmes ré-accelérés pour collisionner sur un second multiplicateur. Le processus continue et il apparaît un phénomène d'avalanche dans le MES (Cf. Figure 3-5). Après la série de multiplicateurs à dynode, les électrons secondaires émis sont collectés pour former le signal en sortie du spectromètre de masse. Cette méthode permet ainsi d'obtenir un gain du signal de détection des ions de 10^{+4} à 10^{+8} .

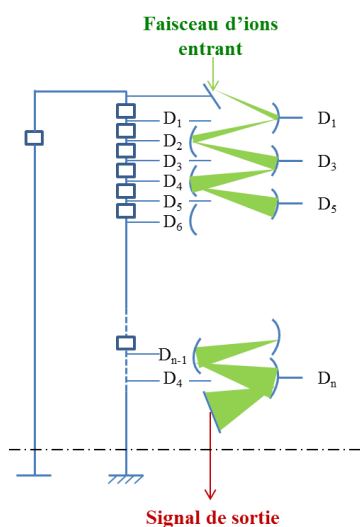


Figure 3-5 : Schéma de principe du multiplicateur d'électrons secondaires composés de n dynodes

Au cours de notre étude, nous avons utilisé un spectromètre de masse quadripolaire de marque « Microvision », fabriqué par *MKS Instruments* incluant un FC et un MES.

3.2.2. Analyse thermogravimétrique (TGA)

L'analyse thermogravimétrique (ATG), en anglais « *thermogravometric analysis (TGA)* » est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière. Elle consiste en la mesure des variations de masse que subit un échantillon en fonction du temps lorsqu'il est exposé à une montée en température ou maintenu à une température constante pendant un laps de temps donné.

Elle permet de déterminer les caractéristiques d'un matériau telles que la température de dégradation, l'humidité absorbée ou bien la quantité en composés organiques et inorganiques.

Pour effectuer ce type d'analyse, des dispositifs, appelés thermobalances, enregistrent les variations de poids :

- soit en fonction du temps lorsque l'échantillon est maintenu à température constante ;
- soit en fonction d'une élévation graduelle de la température.

L'analyse TGA dépend principalement des facteurs suivants :

- la nature de l'échantillon (cristallin, amorphe, etc.) ;
- la masse de l'échantillon utilisée ;
- le temps de l'analyse ;
- la température maximale.

Un appareil d'analyses thermogravimétriques se compose typiquement :

- d'une enceinte étanche qui permet de maîtriser l'atmosphère autour de l'échantillon ;
- d'un four permettant de réguler la température de l'échantillon ;
- d'un module de pesée (microbalance) ;
- d'un thermocouple pour mesurer et réguler la montée en température ;
- d'un ordinateur permettant de piloter l'ensemble et d'enregistrer les données.

La microbalance est normalement sous atmosphère inerte (par exemple le diazote ou l'argon). L'échantillon est habituellement placé dans une nacelle accrochée sur un fil de platine.

La Figure 3-6 représente schématiquement un équipement d'analyse thermogravimétrique.

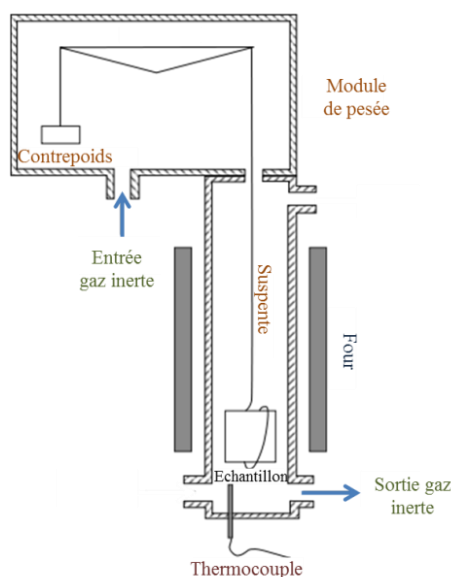


Figure 3-6 : Représentation schématique d'un équipement d'analyses thermogravimétriques composé d'un module de pesée, d'un four, d'un thermocouple et une circulation de gaz inerte

Nos analyses thermogravimétriques ont été conduites en utilisant l'appareil *TGAQ5000* fabriqué par *TA instruments Inc.*

3.2.3. Thermodésorption – Chromatographie gazeuse – Spectrométrie de masse

Comme son nom l'indique, la TD-GC-MS est une méthode qui utilise trois instruments en série. Un premier module sert à désorber thermiquement (TD) l'échantillon ; le gaz ainsi produit va passer dans un appareil de chromatographie gazeuse (GC) puis dans un spectromètre de masse (MS). Un spectromètre de masse *Perkin Elmer* couplé à un

chromatographe *Autosystem XL* et un module de thermodésorption *Turbomatrix ATD650* ont été utilisés au cours de cette thèse.

L'association en série de la GC et la MS est très intéressante car la chromatographie gazeuse seule permet de séparer les composants mais ne permet pas leur identification précise. Couplée à la spectrométrie de masse, elle permet ainsi l'identification des composés inconnus. Cette association permet donc d'identifier et de caractériser des molécules à chaînes carbonées constituées de 2 à plus de 12 atomes de carbone.

Le principe de la spectrométrie de masse ayant été décrit en détails dans la section 3.2.1, seul le principe de la thermodésorption et celui de la chromatographie en phase gazeuse sont décrits dans les sous-sections 3.2.3.1 et 3.2.3.2 suivantes.

3.2.3.1. Thermodésorption (TD)

La thermodésorption consiste à extraire des composés volatiles, soit directement d'un échantillon, soit d'un tube adsorbant dans lequel les composés volatiles ont été préalablement adsorbés, dans une cellule pendant un temps donné et à une température contrôlée. Les composés extraits sont retenus sur un piège en verre garni d'adsorbant et refroidi à -30°C . L'injection dans la colonne chromatographique est ensuite réalisée en chauffant ce piège très rapidement (flash thermique) (Cf. Figure 3-7).

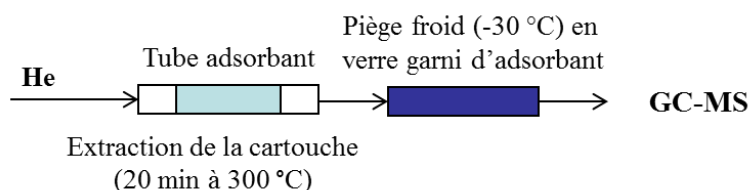


Figure 3-7 : Représentation schématique de la thermodésorption d'un tube adsorbant contenant un échantillon. Cette étape précède l'analyse GC-MS

3.2.3.2. Chromatographie en phase gazeuse (GC)

La chromatographie en phase gazeuse, en anglais « *gas chromatography (GC)* », est une technique qui permet la séparation temporelle des molécules d'un mélange éventuellement très complexe de nature très diverse. Elle s'applique principalement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Son schéma de principe est présenté sur la Figure 3-8.

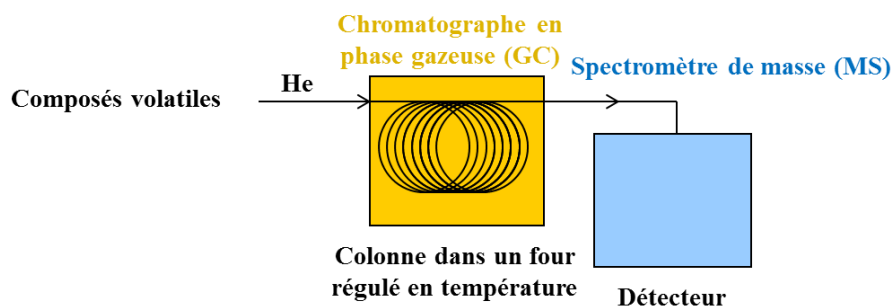


Figure 3-8 : Schéma de principe d'une colonne chromatographique couplée à un spectromètre de masse. Les composés de l'échantillon sont séparés temporellement par la GC puis identifiés par la MS

Le mélange à analyser est vaporisé à l'entrée d'une colonne qui renferme une substance active solide, appelée phase stationnaire ou fixe, puis il est transporté à travers celle-ci à l'aide d'un gaz porteur (ou gaz vecteur) appelé phase mobile. Les différentes molécules du mélange vont se séparer et sortir de la colonne les unes après les autres après un certain laps de temps (temps de rétention) qui est fonction de l'affinité de la phase stationnaire avec ces molécules.

Pour mettre en relation le temps et la nature chimique, on se sert d'un échantillon liquide de référence (habituellement le *n*-Hexadécane, $C_{16}H_{34}$). A la sortie, le chromatogramme va fournir une série de pics plus ou moins séparés, plus ou moins intenses et plus ou moins larges. La surface d'un pic est, suivant la méthode de détection, proportionnelle à la quantité du composé chimique présent dans l'échantillon.

3.2.4. Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique optique basée sur la mesure du changement d'état de polarisation de la lumière dû à la réflexion sur une surface donnée. Comme illustré sur la Figure 3-9, une lumière incidente polarisée linéairement sur une surface est polarisée elliptiquement après réflexion. Le champ électrique E_i de l'onde incidente peut être décomposé suivant deux axes : l'un (E_{pi}) parallèle au plan d'incidence, l'autre (E_{si}) perpendiculaire au plan d'incidence. Les indices *p* et *s* désignent les composantes du champ électrique parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence respectivement.

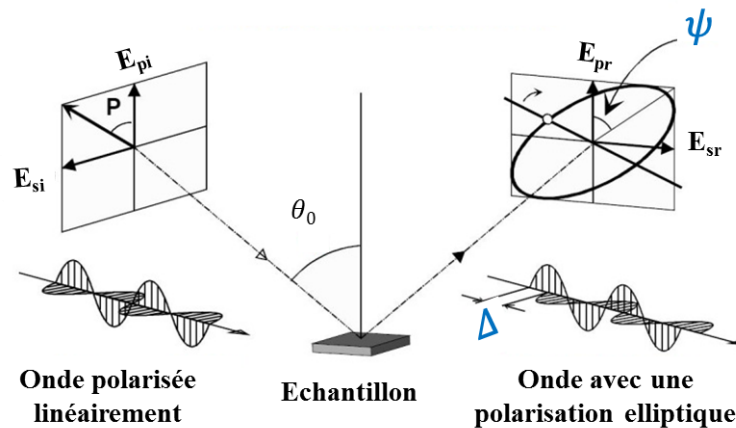


Figure 3-9 : Réflexion d'une onde plane incidente, avec un angle θ_0 , sur une surface plane séparant deux milieux 0 et 1 d'indices complexes N_0 et N_1

La modification du champ électrique après réflexion est représentée par deux coefficients de réflexion complexes r_p (pour une polarisation parallèle au plan d'incidence) et r_s (pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence). Ces coefficients, nommés coefficients de Fresnel, sont donnés par :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(j\delta_p) \quad (\text{Équation 3-3})$$

Et,

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(j\delta_s) \quad (\text{Équation 3-4})$$

Où, les modules $|r_p|$ et $|r_s|$ représentent la modification apportée en amplitude à la composante p et s du champ incident, δ_p et δ_s représentent le retard de phase introduit par la réflexion, E_{pr} et E_{sr} représentent respectivement les composantes parallèle et perpendiculaire, dans le plan d'incidence, du champ électrique réfléchi.

Dans le cas, d'une interface plane entre le milieu ambiant d'indice optique N_0 ($N_0 = 1$) et un matériau 1 d'indice optique complexe N_1 , l'indice optique du matériau 1 peut être écrit sous la forme complexe :

$$N_1 = n_1 + jk_1 \quad (\text{Équation 3-5})$$

Où, n_1 est l'indice de réfraction et k_1 le coefficient d'extinction du milieu.

En pratique, la quantité mesurée par l'ellipsomètre est le rapport des deux coefficients de réflexion r_p et r_s . Ce rapport est défini comme étant l'équation fondamentale de l'ellipsométrie et s'exprime sous la forme :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\psi) \exp(j\Delta) \quad (\text{Équation 3-6})$$

Avec :

$$\psi = \arctan \left| \frac{r_p}{r_s} \right| \quad (\text{Équation 3-7})$$

Et,

$$\Delta = \delta_p - \delta_s \quad (\text{Équation 3-8})$$

Ces angles sont nommés les angles ellipsométriques.

Pour le calcul théorique de ces angles, il est nécessaire de connaître les coefficients de réflexion complexes r_p et r_s . Ces coefficients dépendent à la fois de l'angle d'incidence, de la longueur d'onde et de l'indice optique des matériaux. Les références [El Kodadi, 2010; Mellhaoui, 2006] donnent plus de détails sur les techniques les plus couramment employées pour la mesure des indices et des angles ellipsométriques.

Pratiquement, la mesure de ρ (Équation 3-6) conduit à l'identification de deux quantités (ψ et Δ , ou $\tan\psi$ et $\cos\Delta$). Une mesure effectuée à un angle d'incidence et à une longueur d'onde donnés permettra le calcul de deux paramètres de l'échantillon qui pourront être : les indices n et k d'un substrat ou d'une couche d'épaisseur connue, ou l'indice n et l'épaisseur e d'une couche connaissant son coefficient d'extinction k .

Pour mesurer et contrôler l'épaisseur des films de résine étalés sur les substrats au cours de nos études, nous avons utilisé un ellipsomètre *Woollam M-2000-DI*, fabriqué par *J.A. Woollam Co.* En faisant varier la longueur d'onde entre 193 et 1700 nm ainsi que l'angle d'incidence (55, 65 et 75 degrés), il nous a été possible de mesurer l'épaisseur de tous les films de résines caractérisés avec une précision de l'ordre de l'Angström.

3.2.5. La spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X, en anglais « *X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)* » ou « *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)* », est une technique d'analyse de surface « non destructive » (épaisseur sondée de l'ordre de 10 nm) applicable à tous les solides (et éventuellement les gaz et liquides).

Son principe consiste à analyser l'énergie cinétique des électrons (ou photoélectrons) émis par un échantillon lorsque celui-ci est irradié par un rayonnement électromagnétique X (Cf. Figure 3-10). L'analyse de l'énergie cinétique E_c des photoélectrons permet d'accéder à leur énergie de liaison E_l au sein des atomes de la cible via la relation de conservation d'énergie, dite formule d'Einstein suivante :

$$h\nu = E_l + E_c \quad (\text{Équation 3-9})$$

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

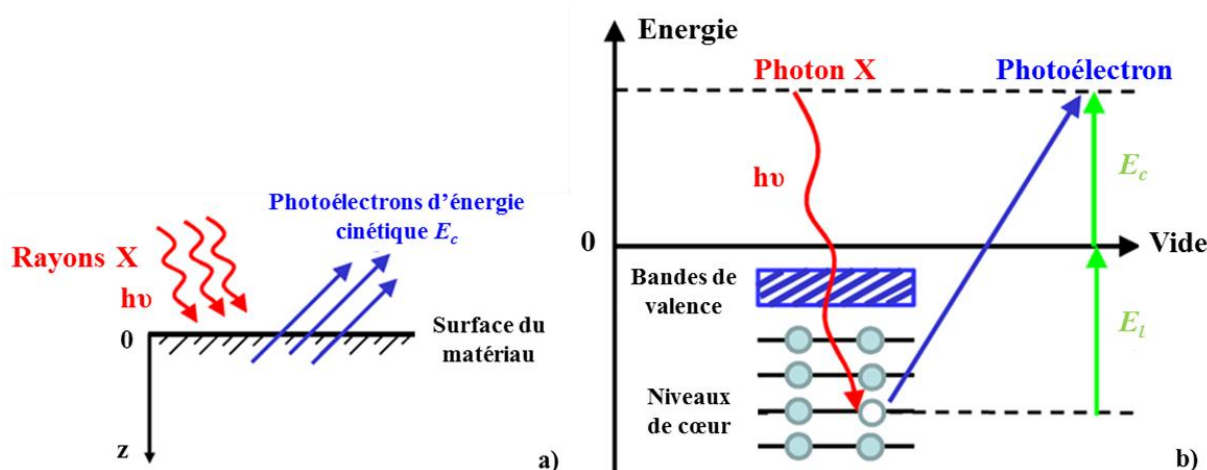


Figure 3-10 : Schéma de principe de l'XPS a) et le diagramme énergétique du principe de l'XPS b), extrait de [Avertin, 2012]

Tous les électrons des couches électroniques de cœur ou de valence dont l'énergie de liaison est inférieure à $h\nu$ peuvent être extraits. L'énergie de liaison d'un niveau de cœur est spécifique d'un atome ce qui permet son identification, la mesure de sa concentration et renseigne éventuellement sur son environnement chimique. Une description plus détaillée de cette technique peut être trouvée dans la référence [Avertin, 2012].

Les analyses XPS effectuées au cours de cette thèse ont été réalisées sur l'équipement d'analyse *Theta 300*, de marque *Thermo Fisher Scientific*TM.

3.2.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage, en anglais « *Scanning Electron Microscopy (SEM)* » est une méthode qui permet l'observation en coupe et en vue de dessus de l'échantillon à analyser.

La microscopie électronique à balayage est basée sur le principe des interactions électrons-matière. Cette technique consiste à balayer la surface du matériau à analyser par un faisceau d'électrons focalisés et accélérés énergétiquement (de 5 à 30 keV). Soumis au bombardement électronique, le matériau réémet des électrons de différents types :

- **Emission d'électrons rétrodiffusés** : les interactions élastiques sont des collisions qui peuvent changer la direction des électrons primaires, mais pas leur énergie. Ce type de collisions résulte de l'interaction coulombienne entre les électrons incidents et les noyaux des atomes. Les électrons rétrodiffusés sont donc les électrons primaires qui ont subi de telles collisions et qui ne perdent pas ou peu leurs énergies. Ils sont très sensibles au numéro atomique Z et, en conséquent, un élément lourd apparaît plus brillant qu'un élément léger sur une image acquise. Ces électrons pénètrent en profondeur dans l'échantillon et le volume d'où ils sont rétrodiffusés est relativement large (Cf. Figure 3-11). Le rayon de ce volume est de l'ordre de $1\ \mu\text{m}$ [Azarnouche, 2012]. Comme la résolution de l'image reconstituée dépend du volume d'émission, il est aisé de comprendre que la résolution atteinte avec les électrons rétrodiffusés est relativement faible.

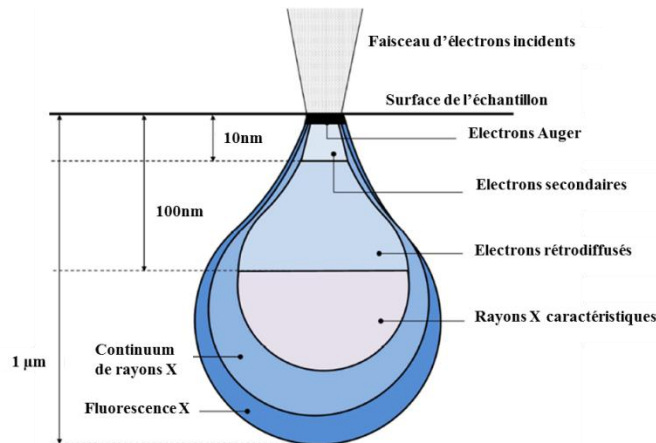


Figure 3-11 : « Poire » de diffusion des particules réémises d'un échantillon, sous l'effet d'un faisceau électronique incident, extraite de [Azarnouche, 2012]

- **Emission d'électrons secondaires** : les interactions inélastiques entre les électrons incidents énergétiques et l'échantillon provoquent l'éjection d'électrons faiblement énergétiques dits secondaires. Du fait de leur faible énergie ($< 50\ \text{eV}$), ils ne peuvent pas parcourir de longues distances dans le matériau. Par conséquent, seuls ceux qui proviennent de la surface ($< 10\ \text{nm}$) peuvent être détectés. Le rayon du volume d'émission est faible ($< 10\ \text{nm}$) et la résolution est bonne. Puisque provenant de la surface de l'échantillon, ils sont très sensibles aux variations surfaciques de l'échantillon, la détection de ces électrons permet de reconstruire la topographie de la surface en variation de contraste. Ces électrons secondaires sont collectés et analysés par différents détecteurs pour former une image en 3D fidèle à la surface de l'échantillon analysé.

D'autres émissions sont induites par le bombardement d'électrons primaires comme l'émission de rayons X ou d'électrons Auger. Cependant, la plupart du temps, seuls les électrons secondaires et rétrodiffusés sont utilisés pour la formation de l'image.

Après avoir présenté toutes les techniques d'analyse et de caractérisation utilisées, nous décrivons dans le sous-chapitre 3.3, le banc d'études de dégazage des résines sous bombardement électronique développé au cours de cette thèse.

3.3. Banc de tests de dégazage de résines à 5 keV

3.3.1. Description générale

La Figure 3-12 présente schématiquement les éléments constitutifs de l'équipement expérimental développé au cours de cette thèse pour étudier le dégazage des résines sous exposition électronique ; et pour caractériser la contamination carbonée induite par ce dégazage sur les optiques électroniques. Nous verrons que ces dernières seront simulées (mimées) par des membranes en silicium perforées, appelées « mimics ».

On peut noter que le bâti de cet équipement est celui d'un précédent équipement conçu et fabriqué antérieurement au CEA-Leti pour les études de dégazage sous bombardement EUV. Des modifications importantes de ce bâti ont donc été nécessaires pour l'adapter à l'étude du phénomène de dégazage des résines et de la contamination induite dans le cadre de la lithographie électronique multifaisceaux.

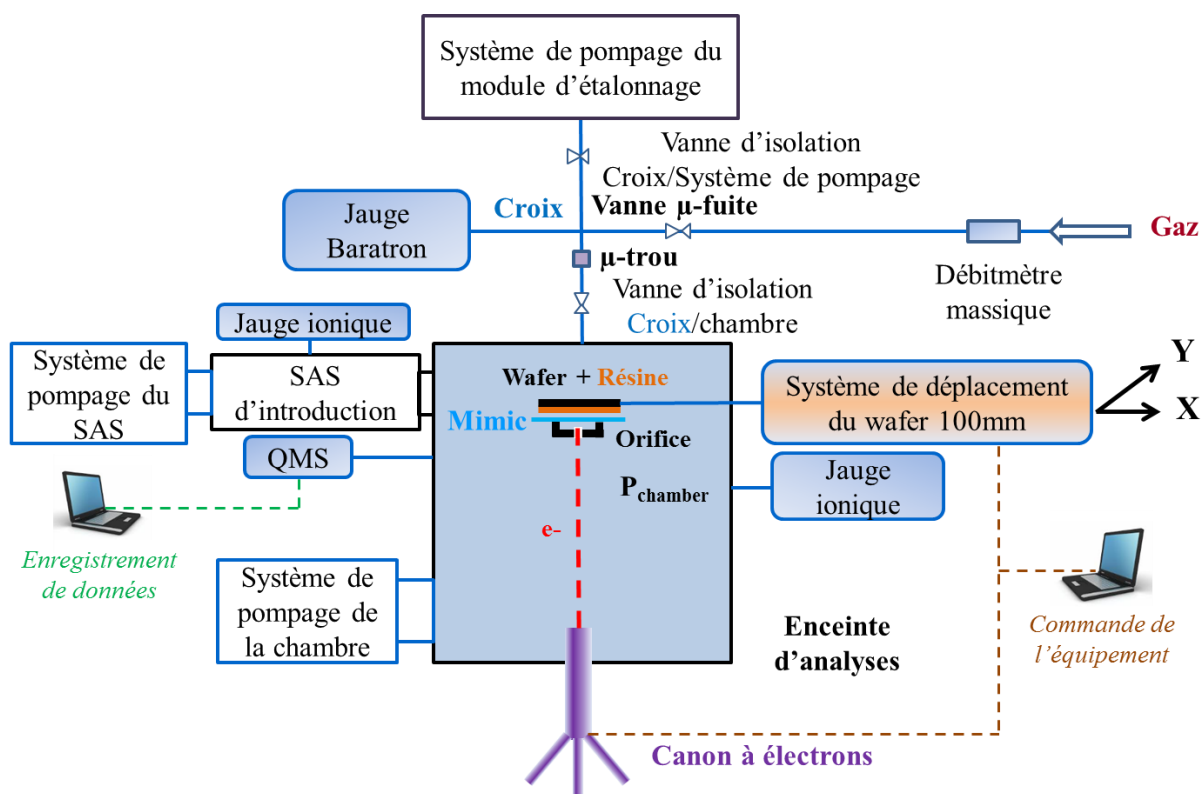


Figure 3-12 : Représentation schématique complète du banc d'études de dégazage de résines sous insolation électronique à 5keV

L'équipement développé au cours de cette thèse et faisant le support de mes travaux est présenté sur la Figure 3-12. Il est principalement composé des éléments décrits ci-après :

Une enceinte sous vide :

L'enceinte, d'environ 48 litres, est connectée à un système de pompage secondaire grâce à une pompe turbomoléculaire « *ATH1603M* » de marque *Adixen (PFEIFFER VACUUM)* qui permet d'atteindre les conditions d'ultravide ciblées ($\sim 10^{-7}$ mbar). La pompe turbomoléculaire est connectée, quant à elle, à une pompe primaire « *EcoDry M15* » de marque *Oerlikon*. Un système de résistances chauffantes fixées sur les murs extérieurs de l'enceinte permet de l'étuver jusqu'à une température de 200 °C maximum. La pression la plus basse que l'on ait pu atteindre dans la chambre était de $3 \cdot 10^{-9}$ mbar ($3 \cdot 10^{-7}$ Pa). Typiquement, elle pouvait être atteinte après un étuvage de 12 heures à 110 °C. Notons que ce temps pouvait être plus long lorsque la chambre était restée à la pression atmosphérique pour des durées importantes pendant les actions de maintenance par exemple.

Des jauges de mesure de pression : types « *CVG-101* » et « *IGM-400* » :

Deux paires de jauges (de marque *InstruTech*) ionique « *IGM-400* », pour le vide secondaire et l'ultravide, et à convection « *CVG-101* », pour les vides primaire et moyen, affichent en temps réel la valeur de la pression totale à l'intérieur de la chambre et du sas d'introduction des wafers. La jauge à convection, type « *CVG-101* », fonctionne dans la gamme de pression allant de $1,3 \cdot 10^{-3}$ mbar à 10^{-3} mbar (de la pression atmosphérique au vide moyen). Quant à la jauge ionique ultravide, type « *IGM-400* », elle fonctionne dans la gamme de pressions allant de 10^{-3} mbar à 10^{-9} mbar (du vide poussé ou secondaire à l'ultravide). Les deux jauges utilisent le coffret de contrôle « *B-RAX 3000/3100* » et commutent automatiquement entre elles suivant le niveau de pression dans l'enceinte d'analyse.

Un canon à électrons, type « *EGG-3101* », permettant d'exposer des résines à 5 keV :

Le canon à électrons « *EGG-3101* », de marque *Kimball Physics*, utilise une cathode en disque de Tantale (Ta) pouvant délivrer une intensité de courant d'électrons inférieure ou égale à 1mA. Il fonctionne dans la gamme de pression allant de $1,3 \cdot 10^{-11}$ à $1,3 \cdot 10^{-5}$ mbar. L'énergie d'accélération des électrons peut être variée de 0 à 10 keV. Ce canon à électrons est équipé d'un système de déflexion « *deflection and raster system* » qui permet soit de défléchir simplement le faisceau d'électrons sur un point cible, soit de balayer de manière uniforme une surface prédéfinie en déplaçant le faisceau d'électrons suivant deux axes perpendiculaires. Le canon est également équipé d'un « *blanker system* » qui permet de couper le faisceau d'électrons en le déviant sur une plaque fixée sur le tube du canon, l'empêchant ainsi de sortir de ce dernier.

L'intensité du faisceau et l'énergie d'accélération des électrons sont ajustables dans leur gamme de variation de 0 à 1 mA et de 0 à 10 keV, respectivement. Un collecteur de Faraday « *Faraday Cup (FC), FC-72A* » de marque *Kimball Physics* intégré dans l'équipement est connecté à un pico-ampèremètre (6485 du constructeur *Keithley*), permettant ainsi de mesurer l'intensité du faisceau d'électrons. En mode continu, la puissance maximale incidente sur le FC ne devant pas excéder 4 W, nous nous sommes donc limités à une intensité maximale de 0,8 mA (compte tenu de l'énergie des électrons de 5 keV). Cependant, eu regard des valeurs de « *dose to size* » adoptée dans ce travail, cette valeur limite d'intensité de courant était largement suffisante pour nos études expérimentales.

Signalons enfin que la taille du spot du faisceau d'électrons a été précisément mesurée en fonction des paramètres suivants : énergie des électrons, tension de focalisation du faisceau, le courant d'émission de la source, la distance du canon au wafer, etc... Cet étalonnage a été

réalisé grâce à l'utilisation d'une résine sans amplification chimique (ici : poly méthyl méthacrylate, PMMA) de sensibilité et épaisseur parfaitement connues et à la mesure « manuelle » du diamètre de spots d'exposition après développement de la résine. Le diamètre du spot ainsi mesuré variait entre 2 et 6 mm.

Un sas de chargement :

Le sas de chargement permettant une introduction rapide des substrats a été intégré, évitant ainsi de rompre le vide dans la chambre à chaque chargement et déchargement. Le sas est connecté à un système de pompage secondaire via une pompe turbomoléculaire « *EMC-C92* » de marque *Alcatel* qui, elle aussi, est raccordée à une pompe primaire « *EcoDry M15* » de marque *Oerlikon*. La pression limite atteinte dans le sas est d'environ 5.10^{-6} mbar (5.10^{-4} Pa) ce qui est suffisant pour faire transiter le wafer vers son emplacement définitif à l'intérieur de la chambre sous vide. Dans ces conditions normales d'opération, le chargement et la stabilisation du vide dans la chambre prennent environ 30 min, contre 12 h si l'enceinte devait être remise à l'atmosphère. Une canne de transfert, avec une course de 40 cm, permet d'introduire le wafer dans la chambre d'analyses.

Un système de déplacement du wafer 100 mm :

Le déplacement linéaire, suivant deux axes perpendiculaires X et Y, du wafer 100 mm, fixé sur son support, est assuré par deux moteurs pas à pas croisés et montés sur une table. Ces moteurs ont des vitesses maximales d'utilisation de 5 mm.s^{-1} pour le moteur assurant le déplacement du wafer suivant l'axe X et 2 mm.s^{-1} pour le moteur assurant le déplacement du wafer suivant l'axe Y. La commande, manuelle ou automatique, de ces moteurs se fait via le logiciel d'utilisation de l'équipement développé par nos fournisseurs.

Un analyseur de gaz résiduels « RGA Residual Gas Analyzer » ou spectromètre de masse quadripolaire « QMS, Quadrupole Mass Spectrometer » :

Un RGA est positionné à environ 15 cm en dessous du plan d'exposition (Cf. Figure 3-12) et permet de mesurer les pressions partielles des espèces dégazées en continu. Ce mode de caractérisation a été choisi car il permet un suivi, en temps réel, du dégazage et une analyse plus fine des mécanismes d'électro-dégradation de la résine. Le spectromètre de masse *Microvision* (de marque MKS) présente une gamme de mesure qui s'étend de 1 à 200 amu. Cet outil est constitué de deux systèmes de détection : un collecteur de Faraday et un multiplicateur d'électrons secondaires (SEM, *Secondary Electron Multiplier*), ce dernier permettant de mesurer des pressions partielles proches de $6,7.10^{-14}$ mbar. Sa pression maximale de fonctionnement est de $1,3.10^{-4}$ mbar.

Un module d'étalonnage :

Afin de disposer de mesures quantitatives et fiables du dégazage de résines in-situ, un module d'étalonnage a été installé au-dessus de la chambre d'exposition (Cf. Figure 3-12). Il permet d'étalonner le spectromètre de masse avec un gaz de référence (l'azote par exemple), en injectant celui-ci à travers un micro-trou calibré de 50 μm de diamètre interne. Ce module est composé d'un système de pompage secondaire (une pompe turbomoléculaire « *5011 CP* », de marque *Alcatel*, couplée à une pompe primaire « *ACP 20* » du même fabricant), d'une jauge « *Baratron* » de marque *MKS Instruments*, de vannes d'isolation et d'un débitmètre massique de marque *Tylan* qui permet de mesurer, avec précision, le flux de gaz introduit. La

pression en amont de ce micro-trou calibré donne alors le débit du gaz injecté dans la chambre. Ce module d'étalonnage possède en réalité deux fonctionnalités : outre la calibration du RGA (utilisation du micro-trou calibré), il peut être utilisé pour la mesure de la vitesse de pompage effective de l'enceinte d'analyses (utilisation du débitmètre massique).

3.3.2. Calibration du banc

Dans le but d'évaluer avec précision le dégazage de résines et la contamination induite sur les mimics sous exposition électronique, l'équipement expérimental doit être finement calibré. Cette calibration consiste à mesurer précisément la vitesse de pompage effective de l'enceinte, à étalonner le RGA et à contrôler la dose d'exposition des résines. Les sous-paragraphes suivants décrivent précisément ces protocoles de calibration.

3.3.2.1. Mesure de la vitesse de pompage

La mesure expérimentale de la vitesse de pompage effective de l'enceinte de tests de dégazage est déterminée par le tracé expérimental de la courbe de vitesse de pompage du système de pompes turbomoléculaire et primaire utilisées en fonction de la pression. Cette mesure est effectuée sur l'équipement en se servant du module d'étalonnage qui y est adapté et décrit plus haut. Le schéma simplifié de l'équipement dans la configuration de mesure de la vitesse de pompage est présenté sur la Figure 3-13.

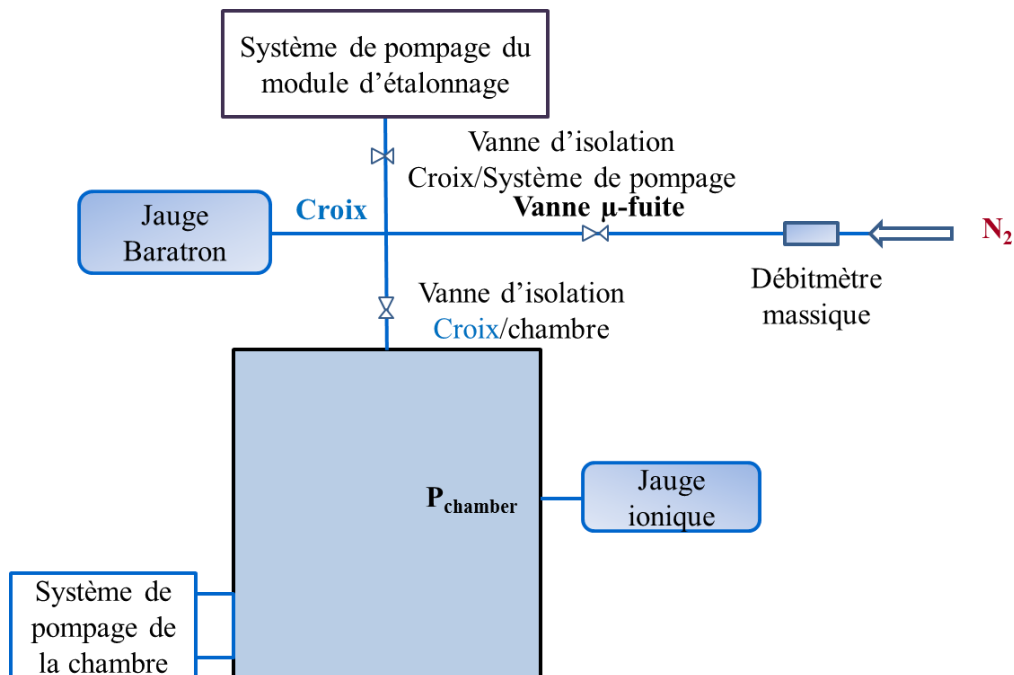


Figure 3-13 : Représentation schématique simplifiée de l'équipement dans la configuration de mesure de la vitesse de pompage

La vitesse de pompage est mesurée par la méthode décrite ci-dessous que nous appelons « méthode de la fuite calibrée par utilisation d'un débitmètre » : Différents débits de diazote (N₂) connus sont introduits à l'intérieur de la chambre à l'aide du débitmètre massique Tylan. A chaque débit de N₂ injecté, la pression à l'intérieur de la chambre, mesurée par la jauge

ionique *IGM-400*, est prélevée lorsque celle-ci est stable. Cette opération est répétée de telle sorte à avoir plusieurs couples de valeurs (débit ; pression) dans le but de tracer la courbe de variation de la vitesse de pompage en fonction de la pression caractéristique de notre système de pompage.

La transition de l'état d'un gaz parfait, caractérisé par sa pression P_0 , son volume V_0 et sa température absolue T_0 , à un autre état, caractérisé par ses nouvelles valeurs de paramètres P , V et T est décrite par la loi de Boyle-Mariotte comme suit :

$$\frac{P_0 * V_0}{T_0} = \frac{P * V}{T} \quad (\text{Équation 3-10})$$

Où, P et P_0 sont les pressions et V et V_0 sont les volumes élémentaires du gaz dans chaque état.

Lorsque chaque volume est pompé similairement durant un même laps de temps, cette loi de Boyle-Mariotte devient :

$$\frac{P_0 * S_0}{T_0} = \frac{P * S}{T} \quad (\text{Équation 3-11})$$

Où, S_0 et S sont les vitesses de pompage effectives appliquées aux volumes V_0 et V_1 , respectivement. Ces vitesses correspondent au volume maximum de gaz extrait par unité de temps par un système de pompage.

Le débit Q_0 de gaz introduit dans la chambre et mesuré avec le débitmètre *Tylan*, peut être exprimé par la formule suivante :

$$Q_0 = P_0 * S_0 \quad (\text{Équation 3-12})$$

Nous pouvons donc établir la formule suivante :

$$S = \frac{Q_0 * T}{P * T_0} \quad (\text{Équation 3-13})$$

Pour une phase de transition isotherme de l'entrée jusqu'à la sortie du système ($T_0 = T$), la vitesse de pompage est calculée par l'équation suivante :

$$S = \frac{Q_0}{P} \quad (\text{Équation 3-14})$$

En mesurant plusieurs valeurs de la vitesse de pompage grâce à un nombre suffisant de débits de gaz introduits, la courbe de variation de la vitesse de pompage en fonction de la pression est obtenue et la vitesse de pompage effective du système y est déduite.

La Figure 3-14 montre la représentation schématique de l'allure typique d'une courbe de variation de la vitesse de pompage d'un système de pompage secondaire en fonction de la pression.

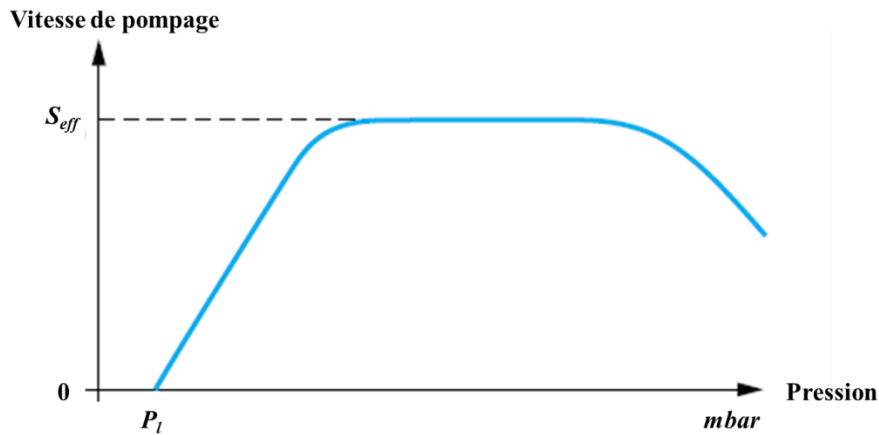


Figure 3-14 : Schéma de la courbe de variation de la vitesse de pompage en fonction de la pression pour un système de pompage d'un régime d'écoulement secondaire

On y distingue les trois parties suivantes :

- Un palier sur lequel la vitesse de pompage S est pratiquement constante. **Ce palier correspond à la vitesse de pompage effective du système S_{eff}** ;
- Une partie décroissante basse pression dont la concavité est tournée vers le bas pour atteindre une valeur nulle lorsque l'on atteint la pression limite (P_l) ;
- Une partie haute pression (pression à l'aspiration, P_a) correspondant à l'amorçage de la pompe pour l'amener en régime d'écoulement moléculaire.

La vitesse de pompage du système est calculée par l'équation (Équation 3-14) établie ci-dessus pour chaque débit de N_2 introduit dans l'enceinte de tests en faisant l'hypothèse que la fuite calibrée est l'unique fuite dans la chambre. Nous avons donc fait varier le débit de N_2 de 0 à $8,4 \cdot 10^{-1} \text{ L.s}^{-1}$ (0 à 50 sccm, *standard cubic centimeter*). Cette plage de débits correspond à la gamme du débitmètre utilisé.

La pression à l'intérieur de la chambre, mesurée par les jauges ionique *IGM-400* et à convection *CVG-101*, est prélevée pour chaque débit de gaz installé lorsque celle-ci est stable. Nous avons noté que le temps de stabilisation de la pression dans la chambre varie de 10 min (pour les grands débits ou hautes pressions) à plus de 60 min (pour les petits débits ou basses pressions). Ce temps de stabilisation correspond au temps nécessaire à l'établissement d'un équilibre thermodynamique à l'intérieur de la chambre compte tenu du flux de molécules entrant et du taux d'extraction des molécules présentes dans l'enceinte de tests par le système de pompage.

Grâce aux résultats expérimentaux obtenus, la courbe expérimentale de variation de la vitesse de pompage en fonction de la pression ci-après a pu être tracée (Cf. Figure 3-15 ci-après). La vitesse de pompage effective est déduite de cette dernière et vaut $460 \pm 5 \text{ L.s}^{-1}$.

L'épaule observé sur la courbe expérimentale avant la partie décroissante linéaire, dans la gamme de faibles pressions ($< 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$), est dû à l'erreur de mesure systématique lors du basculement entre les deux jauges, à convection et ionique, utilisées pour la mesure de la pression totale dans la chambre. Les valeurs des pressions affichées par la jauge à convection dans sa limite de mesure basse ($\sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$) sont tachées d'une erreur systématique due au bruit de mesure de celle-ci. En effet, la jauge à convection fonctionne

depuis la pression atmosphérique jusqu'à une pression de 1.10^{-3} mbar et la jauge ionique prend ensuite le relais jusqu'à 1.10^{-9} mbar.

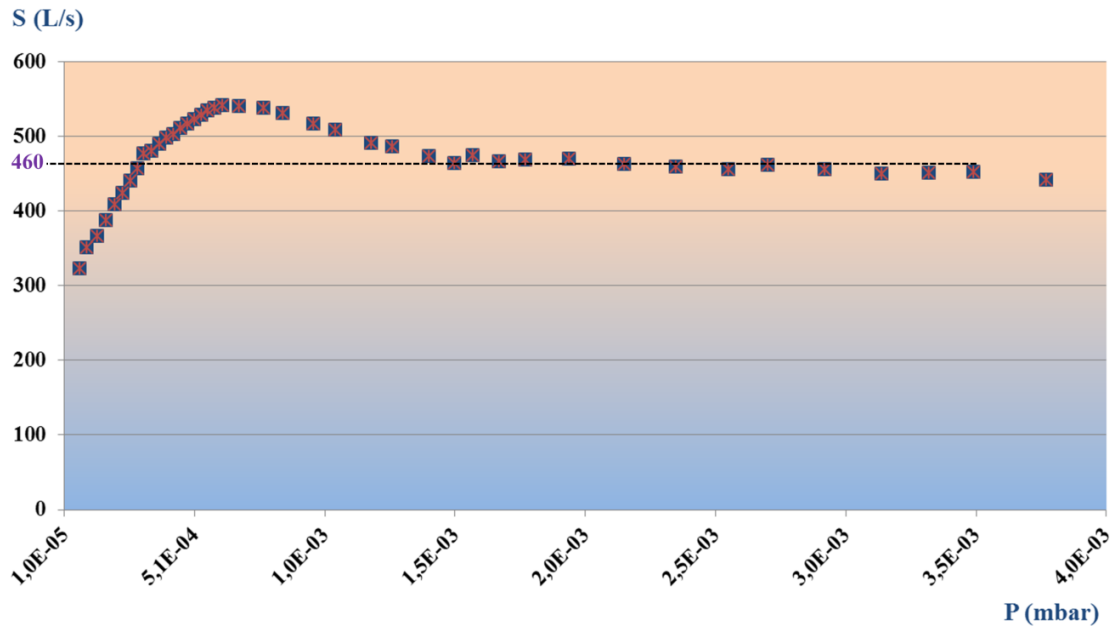


Figure 3-15 : Courbe expérimentale de la variation de la vitesse de pompage en fonction de la pression. Le N_2 a été utilisé pour ce test comme gaz de référence

3.3.2.2. Calibration du spectromètre de masse quadripolaire (QMS)

La mesure in-situ de dégazage de résines sous exposition électronique est réalisée grâce à l'utilisation d'un spectromètre de masse quadripolaire (QMS), aussi appelé RGA (Analyseur de Gaz Résiduels) installé sur le banc de tests (Cf. Figure 3-16).

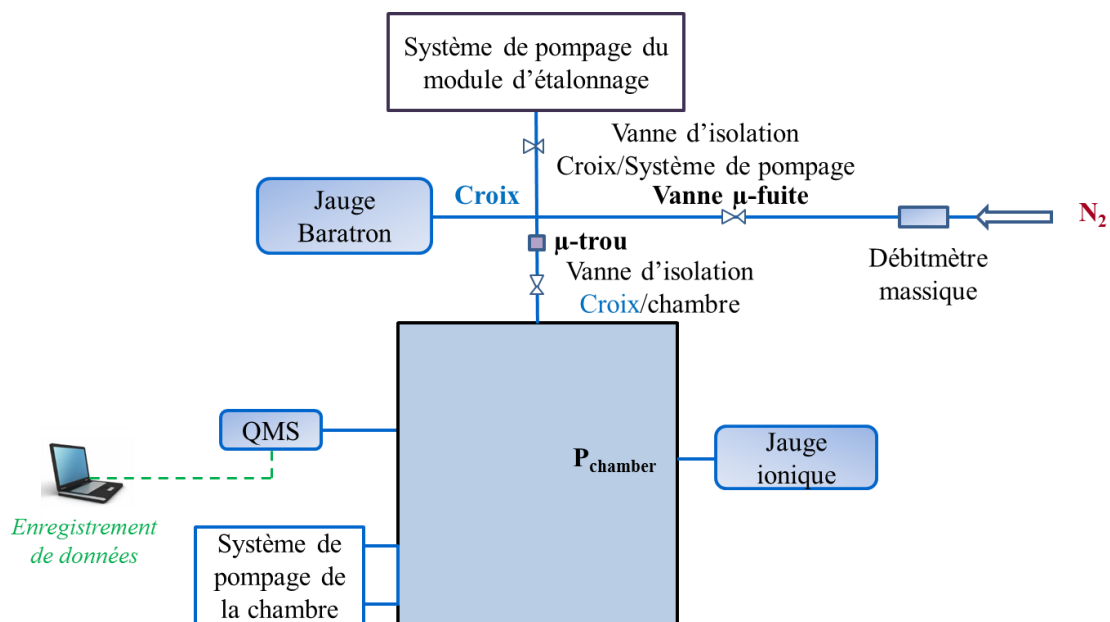


Figure 3-16 : Représentation schématique simplifiée de l'équipement dans la configuration de calibration du QMS avec le N_2

Le QMS permet de mesurer les pressions partielles de chaque espèce dégazée. Pour la précision de ces mesures in-situ, il est primordial de l'étalonner c'est-à-dire d'établir la correspondance entre le signal mesuré par le spectromètre de masse et la quantité de molécules présente dans la chambre. Cet étalonnage est effectué sur l'équipement de tests adapté pour ces mesures en utilisant la méthode que nous avons développée et nommée « méthode de la fuite calibrée par utilisation d'un micro-diaphragme ».

Nous utilisons un trou de 50 μm de diamètre avec une vanne à ouverture micrométrique positionnée en amont afin d'introduire avec précision de très faibles débits connus de N_2 dans l'enceinte de tests. Car, la pression maximale d'utilisation du RGA est de l'ordre de 1.10^{-4} mbar. Le débitmètre en notre possession n'étant pas capable de fournir d'aussi faibles débits, nous avons dû utiliser la conductance du micro-diaphragme et la valeur de pression mesurée en amont (dans la croix) pour calculer ces débits. La méthodologie est décrite ci-après.

Si deux récipients **1** et **2**, occupés par le même gaz (Cf. Figure 3-17), sont connectés par un orifice de surface A (le volume de la croix et de la chambre dans notre cas), le flux de gaz F échangé du récipient **1** vers le récipient **2** est donné par les équations suivantes [O'Hanlon, 2005] :

$$F = \frac{1}{4} kT A V_m (n_1 - n_2) \quad (\text{Équation 3-15})$$

Ou,

$$F = \frac{1}{4} A V_m (P_1 - P_2) \quad (\text{Équation 3-16})$$

Où, k est la constante de Boltzmann, T est la température, A est l'aire de l'orifice, V_m est la vitesse moyenne des molécules, n_1 et n_2 sont les densités de molécules respectives dans chaque récipient, P_1 et P_2 sont des pressions respectives dans chaque récipient.

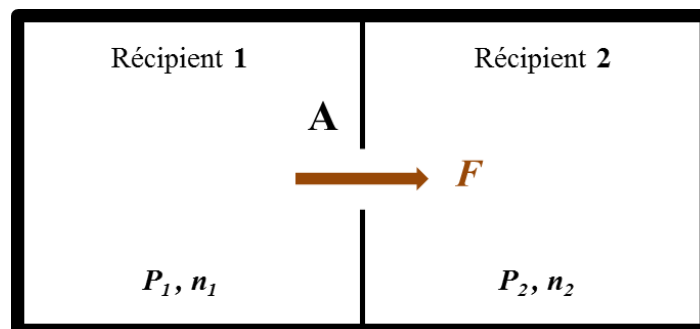


Figure 3-17 : Représentation schématique de deux récipients **1** et **2** connectés par un orifice de surface A . Le flux de gaz F est échangé du récipient **1** vers le récipient **2**

De l'équation (Équation 3-16), nous déduisons la conductance C de l'orifice qui sépare les deux récipients. La connaissance de cette conductance permet de déterminer la quantité de gaz qui transite du récipient **1** au récipient **2** afin de calculer l'augmentation de pression que cela induit dans le récipient **2**. Elle est exprimée comme suit :

$$C = \frac{1}{4} A V_m \quad (\text{Équation 3-17})$$

La référence [O'Hanlon, 2005] exprime l'équation qui permet de calculer la vitesse moyenne $V_m^{(5)}$ des molécules en régime moléculaire de la manière suivante :

$$V_m = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (\text{Équation 3-18})$$

Où, R est la constante des gaz parfaits et M la masse molaire de la molécule.

En remplaçant V_m par son expression et les constantes R et π par leur valeur respective $8,314.10^7 \text{ ergs.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $3,14$ dans les équations (Équation 3-16) et (Équation 3-17), nous pouvons calculer la conductance C ($L.s^{-1}$) de l'orifice et le flux de gaz F ($mbar.L.s^{-1}$) échangé entre les récipients **1** et **2** comme suit :

$$F = 3,64 A \sqrt{\frac{T}{M}} (P_1 - P_2) \quad (\text{Équation 3-19})$$

Et,

$$C = 3,64 A \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{Équation 3-20})$$

Où, T , M , A sont exprimés en K , $g.mol^{-1}$, cm^2 respectivement et P_1 (pression de gaz dans le récipient **1**) et P_2 (pression de gaz dans le récipient **2**) exprimés en $mbar$.

Dans la configuration de l'équipement utilisé dans notre étude, P_1 correspond à la pression P_c de N_2 dans la croix ($P_1=P_c$) et P_2 correspond à la pression P_e de N_2 dans l'enceinte ($P_2=P_e$). En supposant que P_c est très grand par rapport à P_e ($P_c \gg P_e$), nous pouvons exprimer le flux F comme suit :

$$F = 3,64 A P_c \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{Équation 3-21})$$

En connaissant la vitesse de pompage effective S_{eff} ($L.s^{-1}$) de l'enceinte de tests et compte tenu du débit de N_2 introduit, la pression P_e dans l'enceinte de tests est déterminée par :

$$P_e = \frac{3,64 A \sqrt{\frac{T}{M}} P_c}{S_{eff}} \quad (\text{Équation 3-22})$$

Sachant que la proportion relative du pic de l'ion correspondant au rapport de la masse sur la charge (m/z) de 28 amu issue de l'ionisation électronique à 70 eV de N_2 est de 88% [NIST, 2014], la pression P_{28amu} (mbar) qui correspond au signal du QMS relatif à ce pic vaut donc :

⁽⁵⁾ V_m est donnée par la distribution des vitesses de particules calculées par Maxwell et Boltzmann

$$P_{28amu} = \frac{3,2 A \sqrt{\frac{T}{M}}}{S_{eff}} P_c \quad (\text{Équation 3-23})$$

Le facteur de calibration $f (A.mbar^{-1})$, calculé automatiquement par le RGA après lui avoir indiqué la pression correspondant au signal du pic mesuré, est alors donné par l'équation suivante :

$$f = \frac{I}{P_{28amu}} \quad (\text{Équation 3-24})$$

Où, **I** est le signal mesuré par le QMS exprimé en ampères (A).

3.3.2.3. Stratégie d'écriture pour contrôler la dose d'exposition

Le contrôle de la dose lors de l'exposition de la résine est un facteur important non seulement pour le procédé lithographique lui-même (contrôle du CD) mais aussi pour l'évaluation précise de la quantité de dégazage d'une résine et la cinétique de croissance de la couche de contamination carbonée induite sur les optiques électroniques.

Au cours de nos études, les résines ont été exposées de deux façons.

- La première stratégie d'exposition mise en place pour l'étude du dégazage de résines consiste à exposer la surface de la résine en balayant cette dernière avec le faisceau d'électrons. Dans cette configuration, le substrat est immobile et le faisceau est déviable ;
- La seconde stratégie, dédiée à l'étude de la contamination des « mimics », consiste à déplacer le wafer au-dessus des trous du mimic à travers lesquels passe le faisceau d'électrons issu du canon. Ici, contrairement à la première stratégie, le faisceau d'électrons est fixe et centré sur les trous du mimic.

L'énergie d'accélération des électrons produits par le canon est de 5 keV pour les deux stratégies d'exposition. Ces deux configurations de tests (dégazage et contamination) présentées sur la Figure 3-18. Le contrôle de la dose correspondant à chacune de ces deux stratégies est décrit ci-dessous :

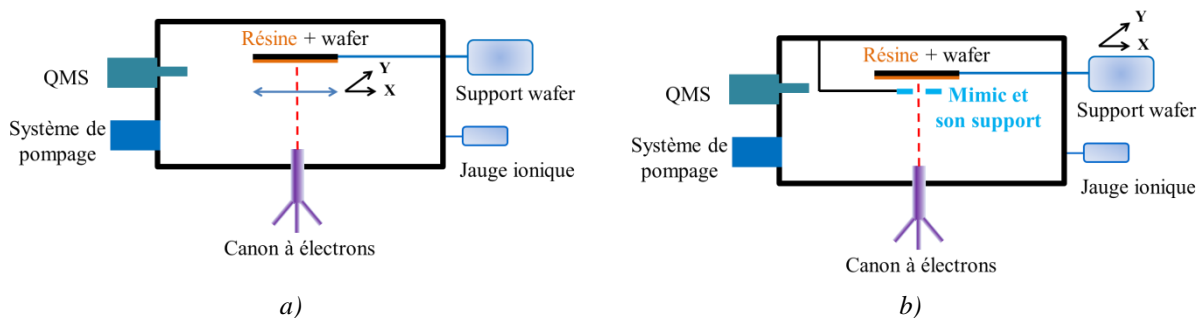


Figure 3-18 : Représentation schématique simplifiée de deux configurations d'utilisation possibles de notre équipement de tests. a) en mode « tests de dégazage de résines » où le faisceau est déviable et le wafer fixe, b) en mode « tests de contamination » où le faisceau est fixe et le wafer mobile

Stratégie d'écriture et contrôle de dose pour les tests de dégazage :

Comme cela a été mentionné plus haut, le canon à électrons utilisé est équipé d'un système de déflexion automatique du faisceau suivant deux axes perpendiculaires X et Y. Ce système est aussi appelé « raster system », qui est une appellation d'origine anglaise mais que nous allons adopter dans ce manuscrit.

Le raster system nous permet d'exposer des surfaces de résines étalées sur un substrat de silicium de 100 mm de diamètre sans déplacer le wafer. Pour nos études de dégazage, nous avons choisi d'exposer la surface maximale de 70*70 mm² qui correspond tout simplement à la plus grande surface d'un carré, de côté égal à 70 mm, inscrit dans un cercle de diamètre 100 mm.

Le raster system est caractérisé par trois principaux paramètres :

- L'amplitude de balayage ou de déflexion, en anglais « *raster size* » : elle correspond à la fenêtre de balayage, c'est-à-dire, à l'amplitude de la déflexion du faisceau. Elle est exprimée en volt ou en pourcentage appliqué à la gamme de tensions de déflexion qui est de ± 300 V pour le canon utilisé. La valeur de déflexion en pourcentage est obtenue en divisant la valeur en volt par 300 V. Inversement, la valeur de déflexion en volt est obtenue en multipliant la valeur de déflexion en % par 300 V ;
- Le rapport cyclique de balayage, en anglais « *duty cycle* » : il fixe le rapport entre le temps de balayage et le temps de retour au point de départ avant de commencer un nouveau cycle. Il s'exprime en pourcentage. Un rapport cyclique de 100% signifie que le retour au point de départ est instantané ;
- La fréquence de balayage, en anglais « *raster frequency* » : Exprimée en Hertz, elle détermine la vitesse de balayage de la surface à exposer dans les directions X et Y.

Pour exposer la surface de résine désirée de manière homogène, il faut préalablement calibrer ces trois paramètres compte tenu de la distance de travail (distance entre la sortie du canon à électrons et la surface à exposer fixée à 50 mm dans notre étude) et du diamètre du faisceau électronique incident (4 mm dans notre étude).

Ces paramètres ont donc été calibrés pour obtenir une surface uniformément exposée de 70*70 mm² en utilisant deux résines et un collecteur de Faraday, en anglais « Faracup cup, FC » permettant de mesurer le courant total du faisceau. La première résine est une résine à amplification chimique (résine commerciale EP555 vendue par le fabricant japonais JSR Co.) et la deuxième est une résine non amplifiée chimiquement (PMMA).

Les deux résines utilisées ont été étalées à l'aide d'une piste de couchage manuelle OPTI SST20A sur des wafers 100 mm et des paramètres de procédé utilisés pour ces résines au sein du laboratoire. La résine EP555, fournie par JSR Co., a été couchée à une vitesse de 2500 rpm, correspondant à une épaisseur de résine de 37 nm et le PMMA 950K A2, fournie par MicroChem©, a été couchée à 4000 rpm, correspondant à une épaisseur de 80 nm. Les températures de recuit après couchage et après exposition de la résine EP555 ont été fixées à 130 °C et 110 °C respectivement. La durée de ces deux recuits a été fixée à 60s. La température de recuit après couchage du PMMA (résine sans amplification chimique) a été

fixée à 160 °C pendant 90s. La résine EP555 a été exposée à une dose de $30 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ et le PMMA à une dose de $20 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le calcul de doses en mode spot ou balayage sont décrits plus bas dans cette section.

Les développements de ces résines après exposition ont été réalisés manuellement dans des béciers en adoptant les paramètres standards de l'atelier lithographie du Leti. La résine EP555 a été développée dans du TMAH (*Tetra Methyl Ammonium Hydroxyde*) concentré à 2,38% pendant 30s puis rincée à l'eau déionisée pendant 30s. Le développement du PMMA a été fait dans un mélange d'un volume de MIBK (Methyl Iso Buty Ketone) pour quatre volumes d'IPA (Iso Propanol Alcool) pendant 120s.

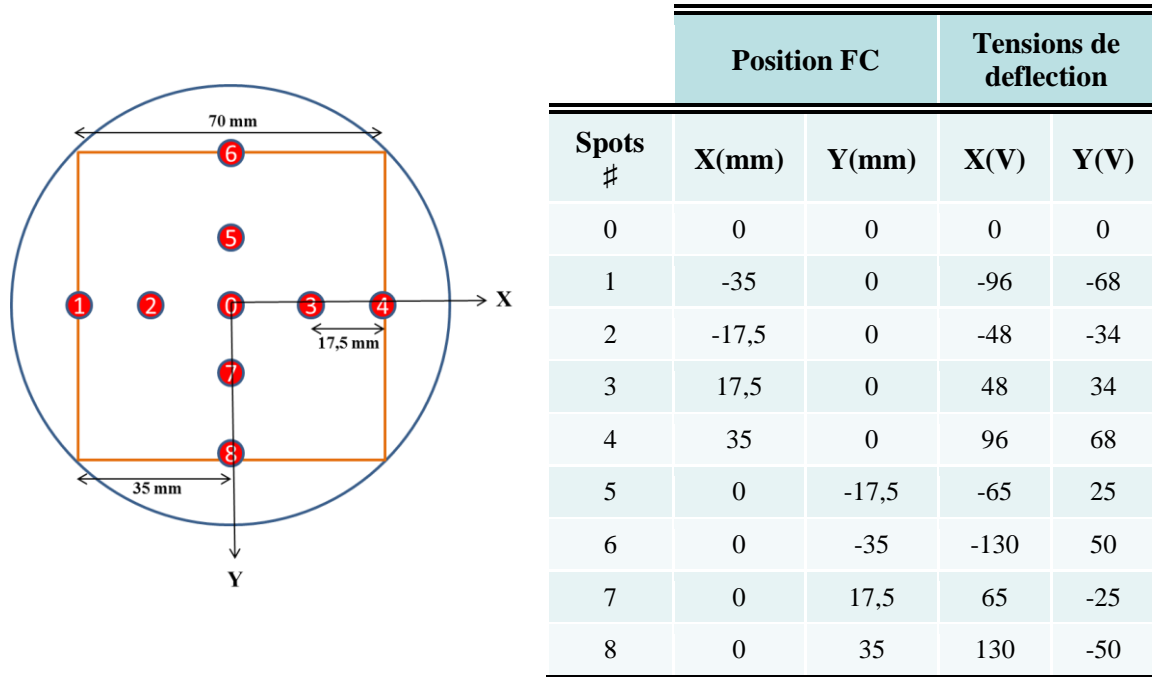


Figure 3-19 : Représentation schématique des positions des spots en fonction du déplacement du FC. Les valeurs de déflexion en X et Y appliquées pour correspondre au déplacement du FC y sont données

La première étape consiste alors à caractériser la déflexion du raster system en mode spot. Cela a été réalisé grâce au collecteur de Faraday (FC) équipé d'un écran phosphore qui permet de visualiser le faisceau d'électrons.

D'abord, nous centrons le faisceau d'électrons sur le collecteur de Faraday en position mécanique (0, 0) sur le plan (X, Y). Ensuite, nous déplaçons mécaniquement le collecteur de Faraday de 17,5 mm (soit en X, soit en Y) et enfin, nous mesurons les valeurs de tension de déflexion en X et Y appliquées au raster system pour recentrer le faisceau sur le collecteur de Faraday. Cette opération est répétée plusieurs fois pour obtenir un nombre de points suffisant à l'intérieur de la surface à exposer. La Figure 3-19 montre les positions des spots exposés dans une surface de $70*70 \text{ mm}^2$ et les valeurs de déflexion appliquées pour obtenir ces points.

Grâce à ces tests préliminaires, les paramètres du raster pour permettre un balayage de $70*70 \text{ mm}^2$ en surface de la résine ont été déterminés expérimentalement et sont présentés sur la Figure 3-20.

Paramètres	Axes	Valeurs
Fréquence (Hz)	X :	1500
	Y :	10
Size (%)	X :	62
	Y :	30
Duty cycle (%)	X :	100
	Y :	100

Figure 3-20 : Valeurs expérimentalement déterminées du rapport cyclique, de l'amplitude et de la fréquence de déflexion à appliquer au raster pour exposer une surface de résine de 70*70 mm²

La Figure 3-21 présente les images des surfaces carrées obtenues pour chacune des résines après exposition et développement en utilisant les résines EP555 et PMMA 950K A2.

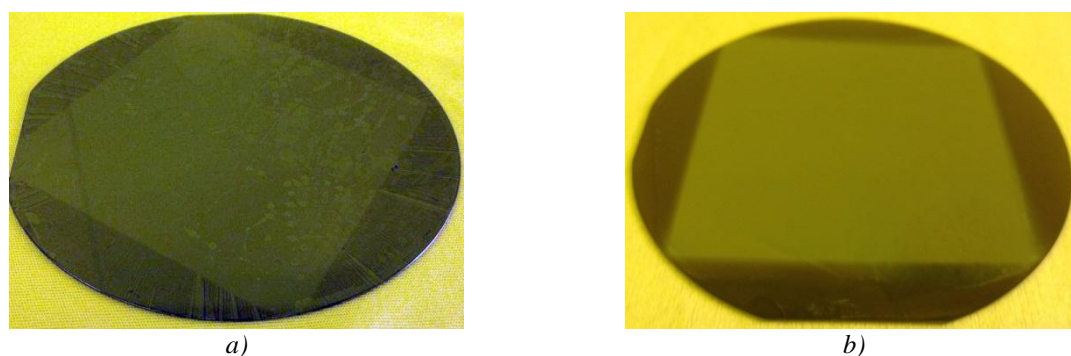


Figure 3-21 : Images des surfaces de 70*70 mm² obtenues avec les paramètres du raster déterminés expérimentalement et présentés sur la Figure 3-20 en utilisant, - a) la résine EP555 (amplifiée chimiquement) et - b) la résine PMMA 950K A2 (non amplifiée).

Connaissant la surface à exposer, le courant du faisceau (mesuré par le FC) et la dose d'exposition définie, le temps d'exposition est calculé comme suit :

$$t = \frac{D * A}{I} \quad (\text{Équation 3-25})$$

Où t (s) est le temps d'exposition pour obtenir la dose D ($\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$) dans une surface exposée A (cm^2) avec un faisceau de courant I (μA).

Or, la surface à exposer peut être exprimée comme suit :

$$A = C_X * C_Y \quad (\text{Équation 3-26})$$

Où, C_X (mm) et C_Y (mm) représentent les côtés du carré suivant les axes X et Y ($C_X = C_Y$).

Grâce aux données expérimentales obtenues, les côtés du carré peuvent être exprimés en fonction des tensions de déflexion correspondant au raster size de la manière suivante :

$$C_X = 102 U_X + 8 \quad (\text{Équation 3-27})$$

$$C_Y = 214 U_Y + 8 \quad (\text{Équation 3-28})$$

Où, U_X (en volt) et U_Y (en volt) sont des tensions de déflexions (correspondant au raster size) appliquées au raster system pour exposer une surface carrée de 70*70 mm².

En remplaçant C_X et C_Y par leurs expressions respectives dans l'équation (Équation 3-26), l'expression du temps d'exposition t devient :

$$t = \frac{D * (102 U_X + 8) * (214 U_Y + 8)}{I} \quad (\text{Équation 3-29})$$

Dans cette expression, on voit bien que le temps d'exposition dépend directement des tensions de déflexion à appliquer au canon via le raster system pour exposer la surface désirée. On peut aussi noter que le cas où on a U_X et U_Y égaux à zéro correspond à l'utilisation du faisceau en mode spot fixe. Dans ce cas, la surface d'exposition vaut tout simplement la surface du spot du faisceau.

La stratégie d'écriture d'un raster est représentée en Figure 3-22 où les lignes de balayage de la surface du substrat se chevauchent.

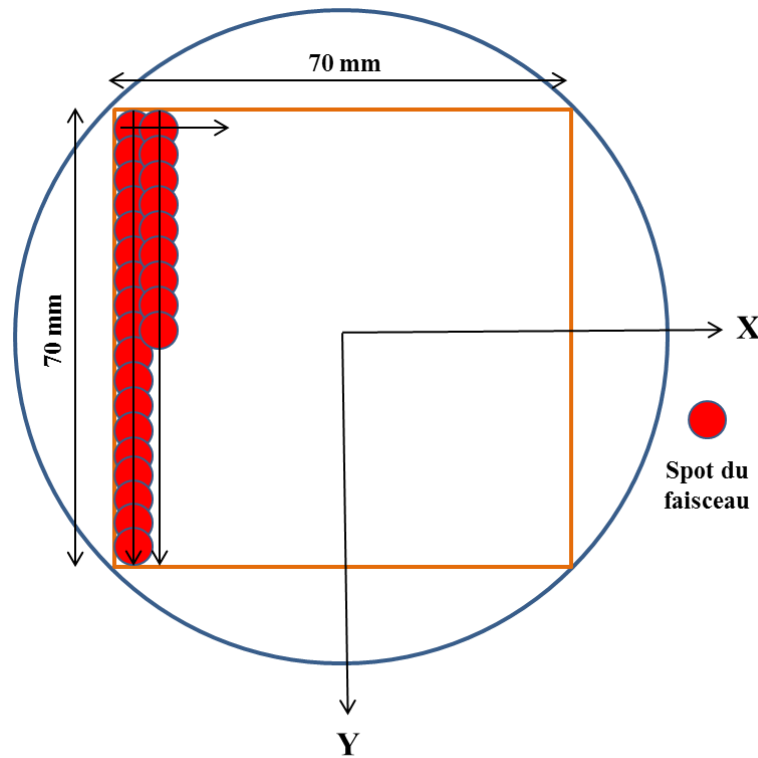


Figure 3-22 : Représentation schématique de la stratégie d'exposition avec un système permettant d'exposer une résine par balayage de sa surface avec un faisceau d'électrons. Le balayage de la surface se fait pendant la durée de l'exposition correspondant à la dose désirée

Stratégie d'écriture et contrôle de dose pour les tests de contamination :

Dans la configuration de l'équipement en mode « tests de contamination », la résine est exposée par déplacement du wafer au-dessus du « mimic ». Dans cette configuration, le faisceau d'électrons n'est pas défléchi. La dose d'exposition est fixée par la vitesse de déplacement du substrat, la densité de courant du faisceau et les caractéristiques du mimic. Une représentation schématique du substrat et du mimic distants de quelques centaines de micromètres est détaillée sur la Figure 3-23.

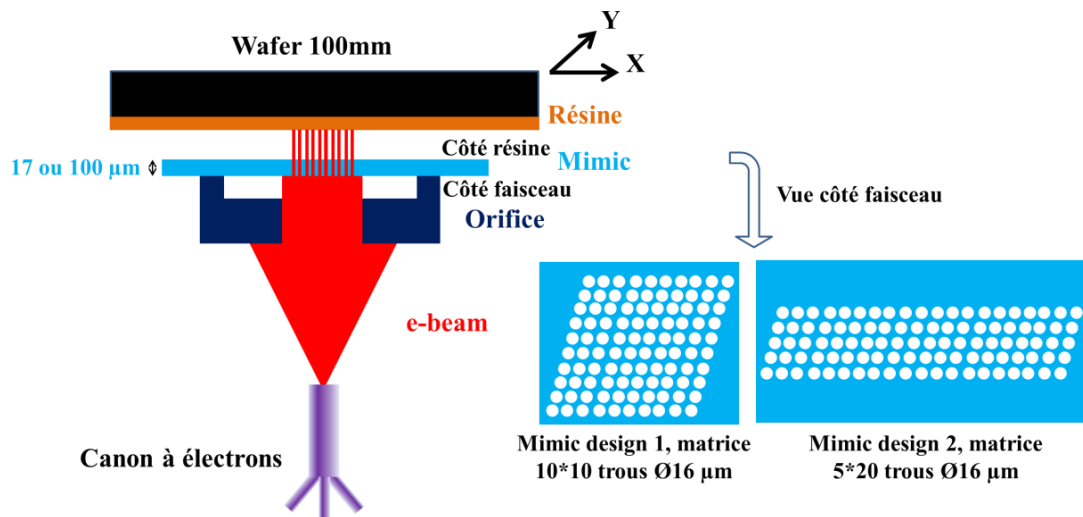


Figure 3-23 : Représentation schématique du système d'exposition de résines intégré dans l'équipement de tests montrant la résine étalée sur un wafer 100 mm se déplaçant au-dessus du mimick. Seule la partie centrale du faisceau est exploitée grâce à l'utilisation d'une plaque de cuivre munie d'un orifice centré de 2 mm de diamètre

Le faisceau d'électrons incident issu du canon est donc divisé, via les trous des mimicks, en 100 sous-faisceaux de taille égale au diamètre des trous. Deux configurations de mimicks ont été élaborées : mimick 1 présentant une matrice de 10*10 trous gravés dans une membrane de silicium de 100 µm d'épaisseur ; mimick 2 présentant une matrice de 5*20 trous gravés dans une membrane de silicium de 17 µm d'épaisseur. Dans les deux cas, le diamètre des trous est de 16 µm et le pas entre deux trous consécutifs est de 30 µm. Le mimick permet de simuler le rôle du « blander » dans l'outil de lithographie électronique multifaisceaux (Matrix) développé par Mapper Lithography. Ses caractéristiques (diamètre de trous, épaisseur de membrane, écart entre les trous) doivent donc être en adéquation voir identiques à celles de ce « blander ».

Le contrôle de dose dans cette configuration où la résine se déplace avec une vitesse donnée au-dessus du mimick nécessite un raisonnement différent. Commençons par le cas le simple où le wafer se déplace au-dessus d'un faisceau circulaire de diamètre d (m) pour imprimer une surface A (m²) de longueur L (m) et largeur l (m) (Cf. Figure 3-24), la vitesse de déplacement du wafer face à ce dernier pour appliquer une dose D (C.m⁻²) donnée s'exprime par :

$$V_0 = \frac{J S_h}{D l} = \frac{\pi J d}{4 D} \quad (\text{Équation 3-30})$$

Où, J (en A.m⁻²) est la densité de courant du faisceau d'électrons, S_h (en m²) est la surface d'un trou de diamètre d (ici, $l = d$ et $S_h = \pi*d^2/4$), D (C.m⁻²) est la dose d'exposition de la résine définie et l (m), la largeur de la surface imprimée.

Lorsque le wafer se déplace au-dessus de n faisceaux parfaitement alignés (Cf. Figure 3-24), la vitesse de déplacement du wafer pour obtenir la même dose d'exposition devient :

$$V_n = \frac{\pi J d}{4 D} n = V_0 n \quad (\text{Équation 3-31})$$

Où, n est le nombre de faisceaux situés sur la même ligne et V_0 , la vitesse de déplacement du wafer dans le cas d'un seul faisceau.

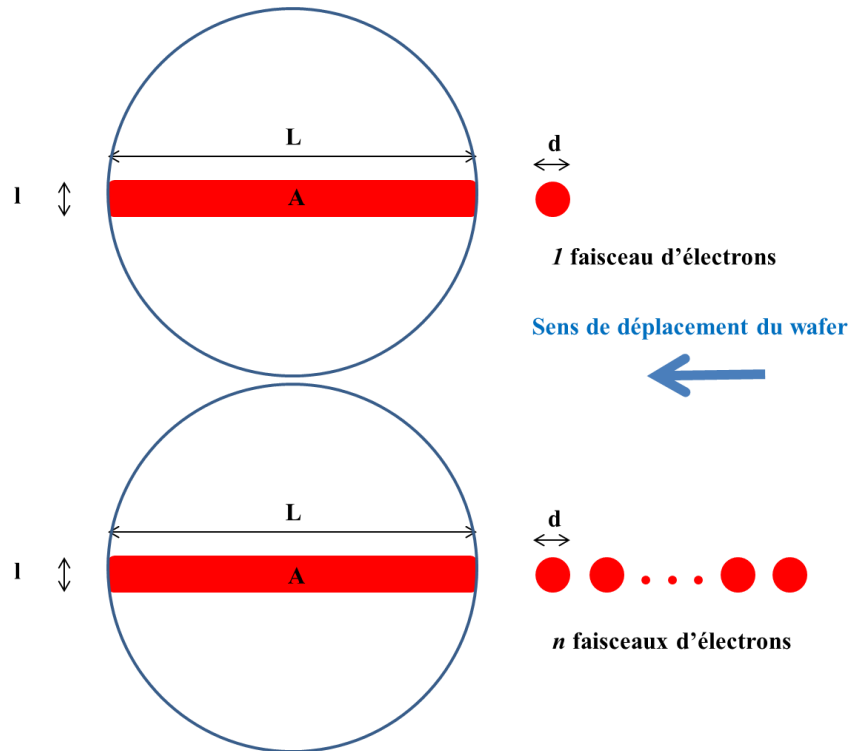


Figure 3-24 : Représentation schématique du déplacement d'un wafer au-dessus d'un faisceau ou de n faisceaux parfaitement alignés pour l'exposition d'une résine à une même dose donnée avec une densité de courant du faisceau d'électrons donné

Si au lieu d'avoir n faisceaux alignés, nous considérons n faisceaux décalés chacun par rapport à son voisin proche de p , $p \leq d$, (Cf. Figure 3-25), la vitesse s'exprime de la manière suivante :

$$V_{nr} = \frac{\pi J d}{4 D} \frac{d n}{d + (n - 1) p} = V_0 \frac{d n}{d + (n - 1) p} \quad (\text{Équation 3-32})$$

Où, V_0 est la vitesse de déplacement du wafer correspondant à un seul faisceau de diamètre d (ici, $l = d + (n-1)*p$).

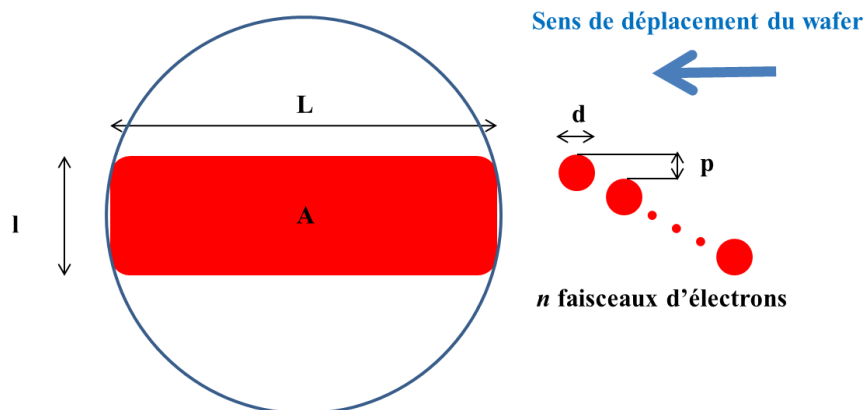


Figure 3-25 : Représentation schématique du déplacement d'un wafer au-dessus de n faisceaux d'électrons décalés les uns par rapport aux autres d'une distance p

Ce cheminement nous amène à déduire une formule permettant de déterminer la vitesse de déplacement du wafer au-dessus d'une matrice de n colonnes et m lignes de faisceaux où, les lignes sont décalées entre elles de P et les faisceaux d'une même ligne de p .

Ainsi, l'expression de la vitesse de déplacement du wafer pour exposer la résine de manière homogène est :

$$V_{nm} = \frac{\pi J d}{4 D} \frac{d n m}{d + (m - 1) P} = V_0 \frac{d n m}{d + (m - 1) P} \quad (\text{Équation 3-33})$$

La Figure 3-26 présente schématiquement ce dernier cas de figure.

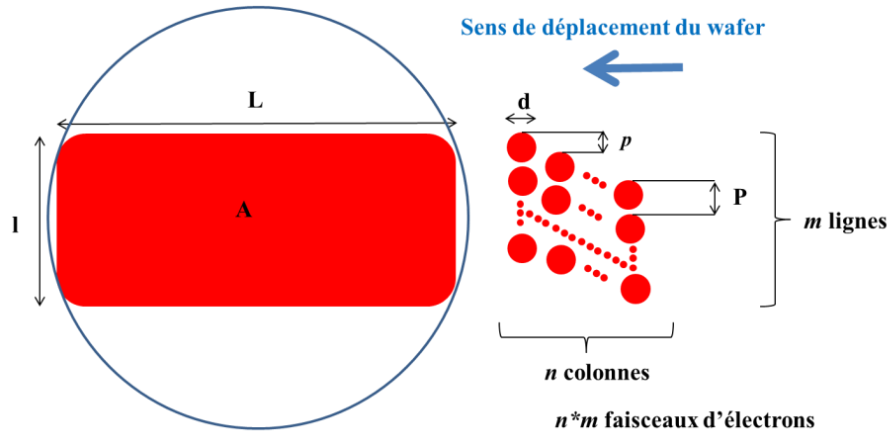


Figure 3-26 : Représentation schématique du déplacement d'un wafer au-dessus d'une matrice de n colonnes et m lignes de faisceaux

Dans notre étude où les trous du mimic mesurent $16 \mu\text{m}$ de diamètre, les lignes décalées entre elles de $30 \mu\text{m}$ et les trous d'une même ligne décalés de $8 \mu\text{m}$ (pour le mimic 1) et $6 \mu\text{m}$ (pour le mimic 2), la vitesse de déplacement V_{nm} (en m.s^{-1}) en fonction de la densité de courant et la dose s'exprime,

Pour le mimic 1, par :

$$V_{nm} = 7,03 \cdot 10^{-5} \frac{J}{D} \quad (\text{Équation 3-34})$$

Et pour le mimic 2, par :

$$V_{nm} = 3,43 \cdot 10^{-5} \frac{J}{D} \quad (\text{Équation 3-35})$$

Où, la densité de courant J est exprimée en A.m^{-2} et la dose d'exposition D en C.m^{-2} .

L'exposition homogène d'une surface du wafer plus grande que la surface balayée par la matrice de faisceaux se fait par déplacement du wafer, perpendiculairement à l'axe d'écriture, dont le pitch de déplacement P_d est calculé par l'équation (Équation 3-36).

$$P_d = d + (m - 1) P \quad (\text{Équation 3-36})$$

Ce pitch de déplacement permet d'obtenir une double exposition sur les zones exposées par les bords du mimic (zones sous exposées) afin d'avoir une exposition homogène sur toute la surface de la résine visée. Les zones sous-exposées sont définies ici comme des zones visées qui voient passer moins de dix (10) trous par ligne d'exposition. En outre, les équations (Équation 3-34) et (Équation 3-35) ont été utilisées pour calculer la vitesse de déplacement du wafer pour les études de contamination. Cette valeur est adaptée en fonction de la dose d'exposition de la résine, de la densité de courant du faisceau pour chaque expérience et de la configuration du mimic utilisée. Pour nos études, la vitesse de déplacement du substrat varie globalement de 1,9 à 4,7 mm.s⁻¹.

3.4. Conclusion

Les techniques d'analyses et de caractérisation utilisées au cours de nos études ont été décrites dans ce chapitre. Elles sont rappelées ci-dessous :

- La spectrométrie de masse à analyseur quadripolaire (QMS) pour l'analyse « in-situ » du dégazage des résines ;
- Le couplage en série de la thermodésorption, de la chromatographie gazeuse et de la spectrométrie de masse (TD-GC-MS) pour l'identification des espèces dégazées ;
- L'analyse thermogravimétrique (TGA) pour déterminer la température de dégradation des résines exposées ou non exposées ;
- La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) pour déterminer la composition élémentaire de la couche de contamination induite sur les mimics ;
- La microscopie électronique à balayage (SEM) pour caractériser la morphologie du film de contamination et mesurer son épaisseur ;
- L'ellipsométrie spectroscopique pour contrôler l'épaisseur de résine étalée sur le substrat.

La spectrométrie de masse à analyseur quadripolaire est l'unique technique d'analyse « in-situ » utilisée au cours nos études pour mesurer la quantité de dégazage des résines sous bombardement électronique. Les autres techniques utilisées sont des techniques d'analyses et de caractérisation « ex-situ ».

Dans ce même chapitre, nous avons aussi décrit dans les détails l'équipement développé au cours de cette thèse pour réaliser les études « in-situ » de dégazage des résines et la contamination induite sur les simulateurs d'optique électronique (mimics). Pour chaque configuration de l'équipement (configurations dégazage ou contamination), les stratégies d'écriture pour contrôler la dose d'exposition ont été décrites. Les méthodologies développées au cours de cette thèse pour calibrer le QMS et mesurer la vitesse de pompage effective de la chambre de tests ont été également présentées. Notons que toutes ces méthodologies sont indispensables pour la caractérisation précise du dégazage des résines pendant l'insolation.

Les principaux résultats d'études de dégazage des résines obtenus au cours de cette thèse sont présentés et discutés dans le chapitre 4 suivant.

3.5. Références

[Avertin, 2012] S. Avertin, "Développement et caractérisation de procédés de gravure plasma de TSV (Through Silicon Via) pour l'intégration tridimensionnelle de circuits intégrés", *Université de Grenoble*, Thèse de doctorat, 2012.

[Azarnouche, 2012] L. Azarnouche, "Défis liés à la réduction de la rugosité des motifs de résine photosensible 193 nm", *Université de Grenoble*, Thèse de doctorat, 2012.

[Bouchoux et al., 2005a] G. Bouchoux et M. Sablier, "Spectrométrie de masse - Principe et appareillage". *Ed. Techniques Ingénieur, Référence P2645*, 2005.

[Bouchoux et al., 2005b] G. Bouchoux et M. Sablier, "Spectrométrie de Masse - Applications". *Ed. Techniques Ingénieur, Référence P2646*, 2005.

[El Kodadi, 2010] M. El Kodadi, "Développement des techniques de scatterométrie en temps réel pour le suivi des procédés de gravure plasma", *Université de Grenoble*, Thèse de doctorat, 2010.

[Mellhaoui, 2006] X. Mellhaoui, "Mécanismes physico-chimiques dans le procédé de gravure plasma du Silicium", *Université d'Orléans*, Thèse de doctorat, 2006.

[NIST, 2014] NIST, "Mass spectrum of the nitrogen", webbook.nist.gov/chemistry, 2014.

[O'Hanlon, 2005] J.F. O'Hanlon, "A User's Guide to Vacuum Technology". *John Wiley & Sons*, ISBN n° 9780471467151, 2005.

Chapitre 4

Evaluation du dégazage des résines sous bombardement électronique à 5 keV

4

Evaluation du dégazage des résines sous bombardement électronique à 5 keV

Sommaire

4.1. Introduction	93
4.2. Définition du taux de dégazage électronique d'une résine	94
4.2.1. Qu'est-ce que le dégazage ?	94
4.2.2. Quantification du dégazage des résines sous bombardement électronique.....	94
4.3. Etudes expérimentales de dégazage de résines	96
4.3.1. Etudes thermogravimétriques des résines modèles	97
4.3.1.1. Protocole expérimental	97
4.3.1.2. Résultats d'analyses thermogravimétriques.....	97
4.3.2. Identification des composés de dégazage par TD-GC-MS	100
4.3.2.1. Protocole expérimental	100
4.3.2.2. Identification du dégazage des résines modèles	101
4.3.2.3. Identification du dégazage des résines e-beam	104
4.3.3. Mesure « in situ » du dégazage de résines par QMS.....	105
4.3.3.1. Protocole expérimental	105
4.3.3.2. Résultats d'analyses QMS	106
4.4. Conclusion	110
4.5. Références.....	111

4.1. Introduction

L'évaluation du dégazage de résines dans le cas de la lithographie EUV a été présentée dans le chapitre 2 de ce manuscrit. Ce phénomène de dégazage, qui survient lors de l'étape d'insolation des résines comme nous l'avons vu précédemment, entraîne la contamination en surface des systèmes optiques incorporés dans les équipements d'exposition, diminuant ainsi leurs performances.

Dans ce chapitre, nous étudions dans les détails ce phénomène de dégazage des résines sous activation électronique à l'aide du banc expérimental développé au cours de cette thèse et décrit dans le sous-chapitre 3.3. Dans un premier temps, l'approche quantitative pour une analyse « in-situ » du dégazage sera exposée. Dans un second temps, les principaux résultats

obtenus au cours de ces travaux de thèse concernant l'évaluation qualitative et quantitative du dégazage des résines dites « modèles 193 nm » et « e-beam » seront présentés et discutés.

4.2. Définition du taux de dégazage électronique d'une résine

Dans cette section, nous allons définir le phénomène de dégazage et établir la formule de quantification in-situ du dégazage de résines sous bombardement électronique à 5 keV.

4.2.1. Qu'est-ce que le dégazage ?

On parle de dégazage quand il y a désorption de molécules volatiles provenant d'un matériau massif. Ce phénomène est donc à distinguer de la sublimation (passage d'un corps de l'état solide à l'état gazeux) ainsi que de l'ébullition (passage d'un corps de l'état liquide à l'état gazeux). Le phénomène de dégazage peut être naturel ou forcé.

Dans le contexte de la lithographie avancée, il est communément admis que le dégazage de résines provient principalement des sous-produits de la réaction de déprotection de la matrice polymère et de la décomposition du PAG de la formulation de la résine. Les additifs, de faibles poids moléculaires, et potentiellement des solvants résiduels peuvent également contribuer. Le niveau de vide très poussé requis dans les équipements de lithographie avancée favorise évidemment ce phénomène de dégazage.

4.2.2. Quantification du dégazage des résines sous bombardement électronique

Les travaux antérieurs portant sur le dégazage des résines sous rayonnement EUV [Dean et al., 2007], partiellement décrits dans le deuxième chapitre de ce manuscrit, rapportent deux approches différentes pour quantifier le dégazage d'une résine sous des conditions expérimentales bien définies. La première consiste à exprimer le taux de molécules dégazées par unité de surface J (molécules.cm⁻².s⁻¹) alors que la seconde se réfère à la quantité globale de molécules dégazée par unité de surface N_D (molécules.cm⁻²). Ces approches sont exprimées par les formules suivantes [Kobayashi et al., 2008] :

$$J = \frac{\Delta P S_{eff}}{R T A} N_A \quad (\text{Équation 4-1})$$

Et,

$$N_D = \sum_{i=0}^t \frac{\Delta P_i S_{eff}}{R T A} (I_{i+1} t_{i+1} - I_i t_i) N_A \quad (\text{Équation 4-2})$$

Où, ΔP est la variation de pression induite par les espèces dégazées, ΔP_i est la variation de pression pendant un intervalle de temps i , S_{eff} est la vitesse de pompage effective de la chambre, N_A est le nombre d'Avogadro, R est la constante des gaz parfaits, T est la température, A est la surface exposée, I_i et I_{i+1} sont les intensités du faisceau EUV aux intervalles de temps i et $i+1$ respectivement, t_i et t_{i+1} sont les intervalles de temps.

Or, les résultats expérimentaux obtenus, parfois au sein de la même équipe [Kobayashi et al., 2008], ont révélé une plus grande variabilité (19 à 109 fois) sur les valeurs des taux de dégazage que dans le cas de la quantité de dégazage (1 à 2 fois).

Pour quantifier le dégazage issu d'un film de résine exposé par un faisceau d'électrons, nous avons cherché à l'exprimer en nombre de molécules dégazées par électron incident. Cette quantité de molécules dégazées par électron incident est appelée « taux de dégazage électronique » dans ce manuscrit.

Généralement, dans les conditions d'équilibre, la pression P (Pa) à l'intérieur d'une chambre sous vide est exprimée par [Kobayashi et al., 2008] :

$$P = \frac{F}{S_{eff}} \quad (\text{Équation 4-3})$$

Où, F ($\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$) est le flux de molécules à l'intérieur de la chambre et S_{eff} ($\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$), la vitesse de pompage effective de ces molécules par le système de pompage.

En supposant l'équation des gaz parfaits valide à l'intérieur de la chambre :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (\text{Équation 4-4})$$

Où, V (m^3) est le volume de la chambre, n est le nombre de moles, R ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) est la constante des gaz parfaits et T (K) est la température du gaz.

Et, en combinant les équations (Équation 4-3) et (Équation 4-4), le taux de molécules dégazées à partir d'une résine exposée Q' ($\text{molécules}\cdot\text{s}^{-1}$) peut être exprimé par :

$$Q' = \sum_j \Delta P_j \left(\frac{S_{eff} \cdot N_A}{R \cdot T} \right) \quad (\text{Équation 4-5})$$

Où, ΔP_j (Pa) est la variation de pression induite dans la chambre par les fragments j de toutes les espèces dégazées, N_A (mol^{-1}) est le nombre d'Avogadro.

Connaissant le courant du faisceau d'électrons I (A) avec lequel la résine est exposée, le nombre d'électrons incidents par unité de temps N_{e^-} ($\text{électrons}\cdot\text{s}^{-1}$) équivaut à :

$$N_{e^-} = \frac{I}{q} \quad (\text{Équation 4-6})$$

Où, q (Coulomb) est la charge élémentaire de l'électron.

A partir des équations (Équation 4-5) et (Équation 4-6), la quantité de dégazage d'une résine par électron incident Q ($\text{molécules}\cdot\text{electron}^{-1}$) peut être calculée par la formule suivante :

$$Q = \sum_{j=45amu}^{200amu} \Delta P_j \left(\frac{S_{eff} \cdot N_A \cdot q}{R \cdot T \cdot I} \right) \quad (\text{Équation 4-7})$$

La sommation dans (Équation 4-5) porte sur toutes les masses moléculaires susceptibles de contribuer fortement à la croissance du film de contamination sur les mimics. Dans notre cas, nous nous limitons à la gamme de masses étendue de 45 à 200 amu (Cf. (Équation 4-7)). La borne supérieure, 200 amu, est liée à la gamme de mesure du RGA utilisé, qui s'étend de 1 à 200 amu. Nous négligeons donc la contribution de tous les composés possédant une masse moléculaire inférieure à 45 amu. Cette approximation sera considérée sans conséquence étant donné que les principales espèces concernées sont : le dihydrogène H₂ (2 amu), l'eau H₂O (16, 17 et 18 amu), le diazote N₂ (14 et 28 amu), le dioxygène O₂ (16 et 32 amu) et le dioxyde de carbone CO₂ (12, 16, 28 et 44 amu). Ces espèces sont essentiellement issues du dégazage des parois internes de la chambre de tests et ne contiennent pas plus d'un atome de carbone. Par conséquent, elles ne contribuent pas significativement à la croissance de la couche de contamination hydrocarbonée en surface des optiques

La référence [Mebiene-Engohang et al., 2013] propose deux autres formules qui permettent d'évaluer le dégazage de résines en l'exprimant, soit en terme de taux de molécules dégazées par unité de surface (molécules.cm⁻².s⁻¹), soit en terme de quantité globale de molécules dégazée par unité de surface (molécules.cm⁻²).

Les résines étudiées au cours de cette thèse ont été exposées avec une dose dite « dose-to-size » qui correspond conventionnellement à 2,5 fois la « dose-to-clear » de chaque résine, déterminée par sa courbe de contraste. La « dose-to-size » représente la dose nécessaire pour que le motif ait la dimension souhaitée. Pour rappel, la courbe de contraste est une courbe qui permet de tracer l'évolution de l'épaisseur résiduelle d'un film de résine sur une zone de large dimension (>10 µm), après les étapes d'exposition et de développement, en fonction de la dose d'exposition (Cf. sous-section 1.2.5.3). La dose « seuil » lorsque l'épaisseur résiduelle locale du film de résine sur le substrat tend vers zéro (zone de nettoyage complet) correspond à la dose dite « dose-to-clear ». La durée d'exposition d'une résine est par conséquent fixée par la « dose-to-size » et la densité de courant du faisceau d'électrons. En effet, plus la « dose-to-size » est élevée, plus la durée d'exposition de la résine est longue.

Dans le sous-chapitre 4.3 suivant, nous présentons les résultats d'études de dégazage des résines obtenus au cours de cette thèse.

4.3. Etudes expérimentales de dégazage de résines

Les résines utilisées dans cette étude peuvent être classées en deux groupes :

- les résines modèles de la photolithographie 193 nm : ANV0541, ANV0542, ANV0543, et ANV0544 ;
- les résines plus spécifiquement dédiées à la lithographie électronique : JSR-EP555, DOW-338RA, TOK-EP149, PMMA (résine plus fréquemment utilisée en laboratoire), Nissan-NOB003.

Pour chaque technique d'étude de dégazage utilisée (analyse thermogravimétrique, analyse chromatographique couplée à la spectrométrie de masse et analyse « in situ »), nous allons décrire le protocole expérimental adopté et les résultats de dégazage obtenus pour chacune des résines mentionnées ci-dessus.

4.3.1. Etudes thermogravimétriques des résines modèles

Les études thermogravimétriques ont été réalisées pour étudier le comportement thermique de différentes résines, exposées ou non, afin de comprendre les mécanismes de leur décomposition (déprotection de la matrice polymère). Ainsi, on peut évaluer l'impact du type d'exposition sur ces mécanismes.

4.3.1.1. Protocole expérimental

Quatre (4) résines modèles ont été utilisées dans le cadre de nos études. Toutes possèdent en commun la même matrice polymère, type acrylate, et le même solvant, type PGMEA (Propylène glycol monométhyl ether acetate). La résine ANV0544 est composée uniquement du polymère et du solvant. La résine ANV0542 est constituée du polymère, d'un quencher (type tridécan ammonium) et du solvant. En plus du solvant et de la matrice polymère, la résine ANV0543 contient un PAG ionique (type triphényl sulfonium). La résine ANV0541 est une formulation complète correspondant à une résine à amplification chimique. Ces quatre résines ont été fournies par le fabricant de résines *DOW Electronic Materials*.

Les quatre résines ont été étalées par centrifugation avec une vitesse de 1500 rpm sur les wafers de 300 mm. La température de recuit après couchage (PAB) a été fixée à 100 °C pendant 60 s. Le film de résine obtenu dans ces conditions présentait une épaisseur de 100 nm, mesurée avec un ellipsomètre *Woollam*. Ces résines ont été exposées soit par rayonnement 193 nm, soit par bombardement avec un faisceau d'électrons accélérés avec une énergie de 50 keV.

L'étalement et l'exposition 193 nm à des doses de 35 mJ.cm⁻² et 50 mJ.cm⁻² des résines modèles ont été effectués sur la piste d'étalement *Sokudo RF3* connectée au photo-répéteur *Nikon S307 0.85NA ArF*, respectivement. Alors que l'exposition sous faisceau d'électrons, à une dose de 30 μC.cm⁻², a été réalisée en utilisant l'équipement *Vistec SB3054 50 keV*.

Les analyses thermogravimétriques ont été conduites avec une masse d'environ 1 mg de résine, exposée ou non exposée. Ces analyses ont été réalisées sur l'équipement *TGAQ5000* fabriqué par *TA instruments Inc*. La rampe de température utilisée est de 10 °C.min⁻¹ (sauf indication contraire) dans la gamme de température allant de 23 à 500 °C.

4.3.1.2. Résultats d'analyses thermogravimétriques

Les résultats d'analyse thermogravimétrique des résines modèles non-exposées et exposées à 193 nm sont présentés sur les Figure 4-1 et Figure 4-2, respectivement. Nous pouvons distinguer deux types de courbes tracées en fonction de la température : Les courbes en « cloche » représentent la cinétique de la perte de masse de l'échantillon et les courbes en « marche d'escalier » donnent la perte de masse. Ces courbes permettent donc de déduire la température de décomposition de chaque résine étudiée. Elle coïncide avec l'apparition du pic le plus à gauche de la courbe en « cloche » correspondant à la résine étudiée et est déterminée par le sommet de ce dernier.

La comparaison des figures ci-dessous montre que la température de dégradation d'une résine dépend de sa composition et de la dose avec laquelle elle est exposée. Cette

température de dégradation correspond à la température de déprotection de la résine. Ainsi, sans exposition (Cf. Figure 4-1), la perte de masse des quatre résines, soumises à l'augmentation de la température, présente une première étape vers 220 °C correspondant à la déprotection, uniquement thermique, du polymère pour libérer (dégazer) le groupement protecteur. En effet, sans exposition, le PAG n'est pas activé et la liaison entre le groupement protecteur et la matrice polymère de la résine est donc coupée uniquement par l'énergie apportée thermiquement.

Le second pic de la courbe en cloche représente la dégradation complète (en une deuxième étape) de la résine sous l'effet de l'énergie thermique appliquée (combustion de la résine). Ce résultat montre que lorsqu'une résine à amplification chimique n'est pas exposée (ANV0541, dans notre cas), celle-ci se comporte chimiquement comme une résine à scission directe de chaînes de la matrice polymère (résines non amplifiées).

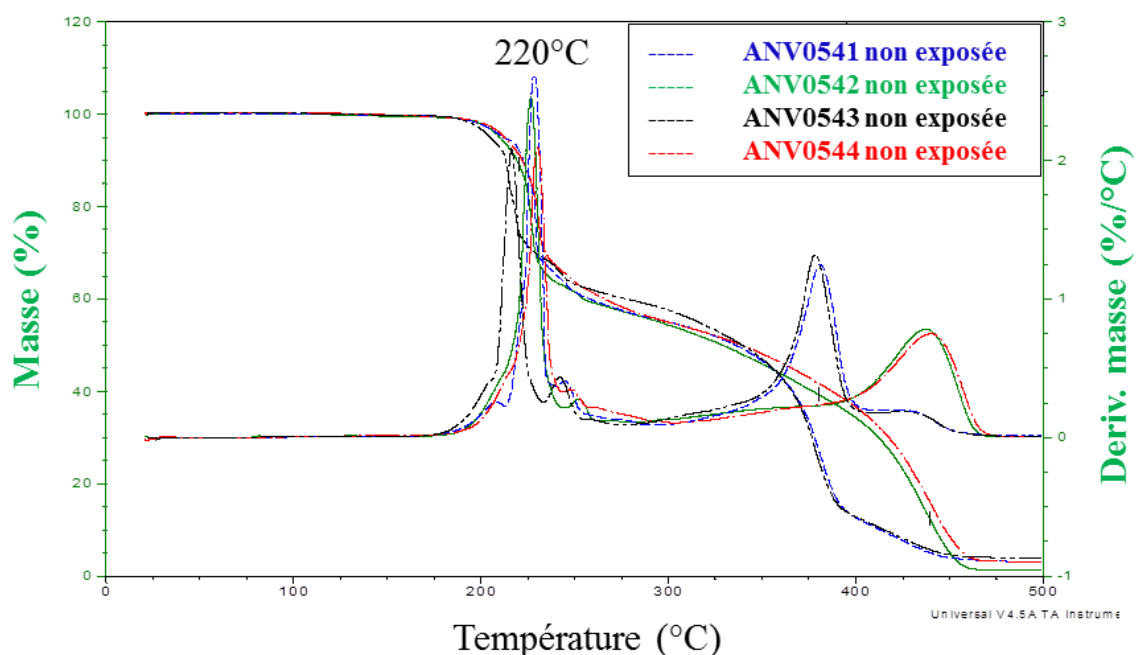


Figure 4-1 : Courbes de perte de masse des résines modèles 193 nm non exposées. Ces courbes sont obtenues par analyse thermogravimétrique

Lorsque les résines sont exposées avec une dose de 35 mJ.cm^{-2} , on observe que la température de déprotection associée à la première étape de perte de masse diminue jusqu'à 114 °C (courbe rouge de la Figure 4-2) pour les résines contenant le PAG.

Cela permet d'affirmer que le mécanisme de déprotection est gouverné par la présence et la diffusion de l'acide photogénéré lors de l'étape d'exposition. En effet, l'acide libéré catalyse la réaction de déprotection du polymère de la résine et diminue ainsi l'énergie d'activation nécessaire pour que la réaction de déprotection ait lieu.

Cependant, la présence du quencher dans la formulation de la résine contenant le PAG peut limiter la diffusion de l'acide libéré et, par conséquent, peut réduire la diminution de la température de déprotection (courbe bleue de la Figure 4-2). Ce constat est illustré par la différence de températures de décomposition observée entre les résines ANV0541 (141 °C) et ANV0543 (114 °C).

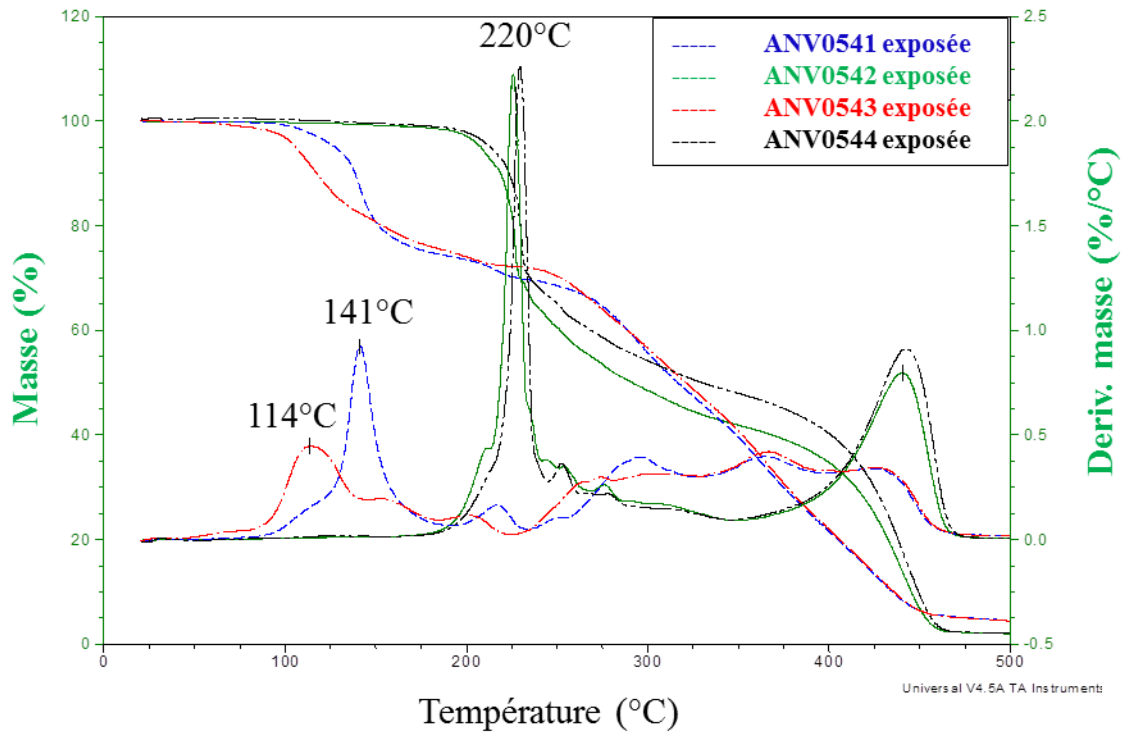


Figure 4-2 : Courbes de perte de masse des résines modèles exposées avec un rayonnement 193 nm à une dose de 35 mJ.cm^{-2}

Lorsque la résine modèle ne contient pas de PAG, la température de déprotection de son polymère reste la même qu'elle soit exposée ou pas. Et généralement, sa courbe de perte de masse en fonction de la température reste inchangée (courbes verte et noire de la Figure 4-2).

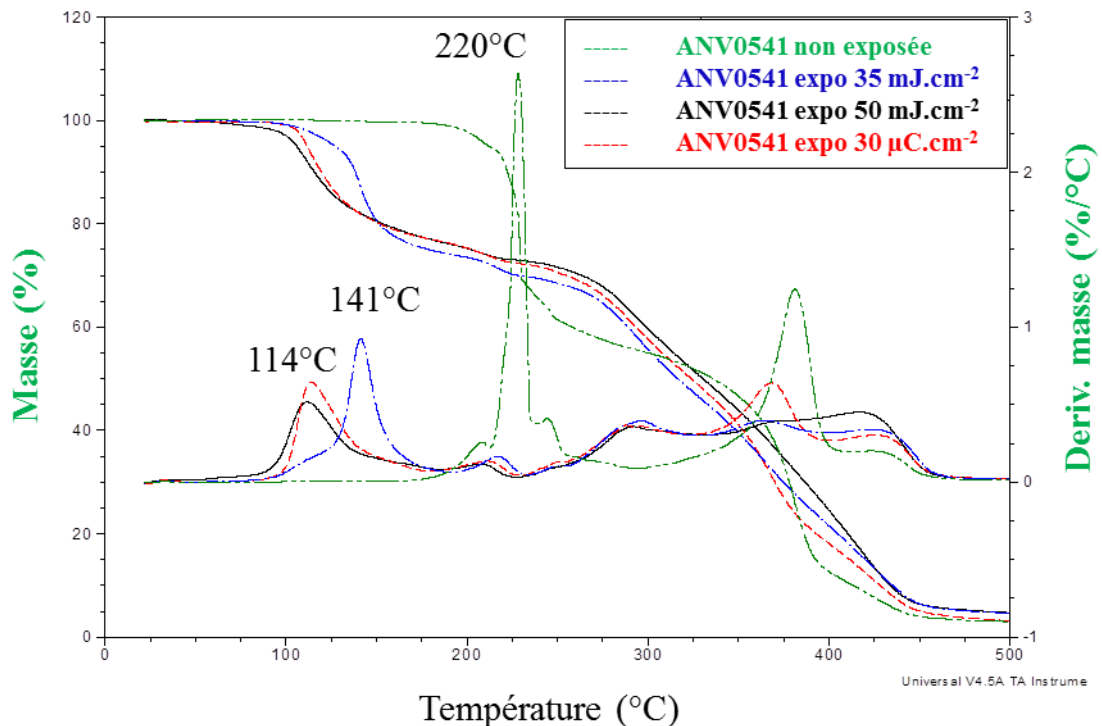


Figure 4-3 : Courbes de perte de masse de la résine ANV0541 exposée soit avec un rayonnement 193 nm avec une dose de 35 mJ.cm^{-2} ou 50 mJ.cm^{-2} , soit avec un faisceau d'électrons avec une dose de $30 \mu\text{C.cm}^{-2}$

Dans le but de mesurer l'impact du type d'exposition sur la déprotection (décomposition) de la résine, nous avons exposé la résine modèle 193 nm de formulation complète, ANV0541, avec un faisceau d'électrons accélérés avec une énergie de 50 keV à une dose de $30 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ (dose nominale requise pour atteindre une productivité de 100 wafers (300 mm) exposées par heure avec la plateforme Matrix).

Les courbes de la Figure 4-3 ci-avant montrent que le type d'exposition n'a pas d'impact majeur sur la dégradation de la résine à amplification chimique modèle (désignée pour la lithographie 193 nm) testée. Cependant, on peut voir que la température de déprotection du polymère dépend de la dose d'exposition. Elle diminue lorsque la dose d'exposition augmente. En outre, l'augmentation de la dose d'exposition conduit à une augmentation du nombre d'acides libérés et donc à une quantité de catalyseurs de la réaction de déprotection plus grande, conduisant ainsi à une diminution de la température de décomposition de la résine.

L'analyse TD-GC-MS permet d'identifier les composés dégazés lors de la décomposition de la résine (dégradation du PAG et déprotection de la matrice polymère).

4.3.2. Identification des composés de dégazage par TD-GC-MS

Les résines modèles 193 nm et les résines e-beam ont été analysées par TD-GC-MS afin d'identifier les composés dégazés à partir de ces dernières. Les conditions d'étalement et d'exposition des résines modèles 193 nm sont les mêmes que celles présentées dans la sous-section 4.3.1.1. Celles des résines e-beams sont présentées ci-après.

4.3.2.1. Protocole expérimental

Quatre (4) résines e-beam positives (EP555, 338RA, EP149 et PMMA) ont été sélectionnées pour nos études. Les résines EP555, 338RA et EP149 sont des résines à amplification chimique (CAR) tandis que la dernière (PMMA) est une résine sans amplification chimique (scission directe des chaînes du polymère). Le photogénérateur d'acide (PAG) est lié de manière covalente à la matrice polymère dans la formulation de la résine 338RA. La matrice polymère des résines 338RA, PMMA et EP149 est de type polyacrylate tandis que celle de la résine EP555 est de type copolymère poly hydroxy styrène / polyacrylate. Les résines EP555, 338RA, EP149 et PMMA ont été fournies par JSR Co., DOW Electronic Materials, TOK Co. et MicroChem®, respectivement.

Les résines e-beam et le topcoat ont été couchées sur les wafers 100 mm à l'aide d'une piste de couchage manuelle *OPTI SST20A*. Les paramètres d'étalement de ces résines ont été fixés de telle sorte à avoir une épaisseur de film de résine de 37 nm pour les besoins de procédé du Leti (sélectivité de gravure des sous-couches par rapport au film de résine qui sert de masque, par exemple). Les températures de recuit après couchage (PAB) ont été fixées à leur valeur optimum pour chaque résine en suivant les recommandations des fournisseurs. Chaque résine a été exposée à sa « dose to size » en utilisant le canon à électrons décrit dans la section 3.3.1 du chapitre 3 de ce manuscrit.

Les conditions d'étalement et d'expositions des résines e-beam utilisées dans cette étude sont résumées dans le tableau de la Figure 4-4.

Résines e-beams	Couchage (nm / rpm)	PAB (°C / s)	Dose ($\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Commentaire : matrice polymère
EP555	37 / 1994	130 / 60	37,5	<i>Poly hydroxy styrène / polyacrylate</i>
338RA	37 / 1565	110 / 90	32,5	<i>Polyacrylate, liaison covalente avec le PAG</i>
EP149	37 / 1300	100 / 60	27,5	<i>Polyacrylate</i>
PMMA	37 / 3000	160 / 60	20	<i>PMMA: Poly Méthyle Méthacrylate</i>

Figure 4-4 : Conditions d'étalement et d'exposition des résines e-beams utilisées dans cette étude. Le courant du faisceau d'électrons utilisé est de $15 \mu\text{A}$ pour une surface totale de résine exposée de $7*7 \text{ cm}^2$.

L'analyse TD-GC-MS, utilisée pour identifier les espèces dégazées des résines exposées ou non exposées, s'effectue en deux étapes. Un échantillon de $2*2 \text{ cm}^2$, sauf indication contraire, est d'abord prélevé du wafer sur lequel la résine, avec ou sans topcoat, exposée ou non, a été étalée. Cet échantillon est ensuite introduit dans la chambre de désorption thermique où sa température sera portée de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ à une température maximale, fixée en fonction des besoins de l'étude et les caractéristiques de l'échantillon (température de décomposition mesurée par TGA), avec une vitesse de $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Lorsque la température maximale est atteinte, l'échantillon est maintenu à cette température pendant 5 min. La plus grande température maximale utilisée est de $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Les composés désorbés de l'échantillon sont transportés par un flux d'azote jusqu'à un tube absorbant (tube Tenax®) où ils sont piégés.

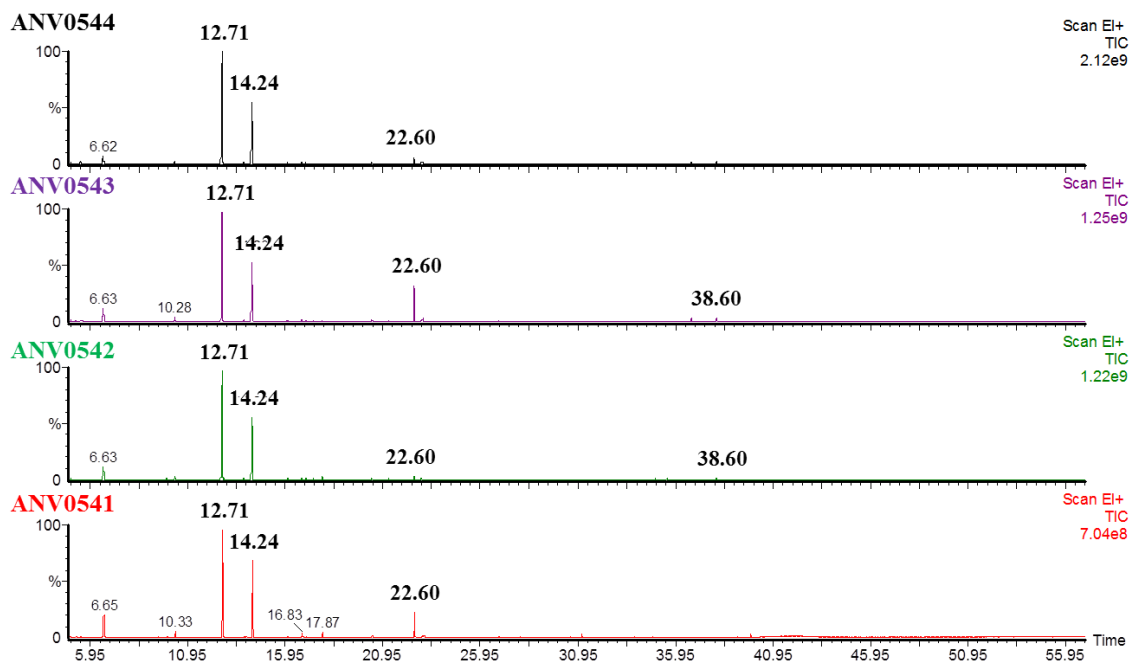
Dans une seconde étape, les composés collectés sont désorbés thermiquement du tube absorbant, séparés par une colonne chromatographique puis analysés par spectromètre de masse. Un spectromètre de masse *Perkin Elmer*, couplé à un chromatographe *Autosystem XL* et un module de thermodésorption *Turbomatrix ATD650*, a été utilisé dans cette étude.

Les résultats d'analyses TD-GC-MS des résines modèles et e-beam sont présentés ci-après.

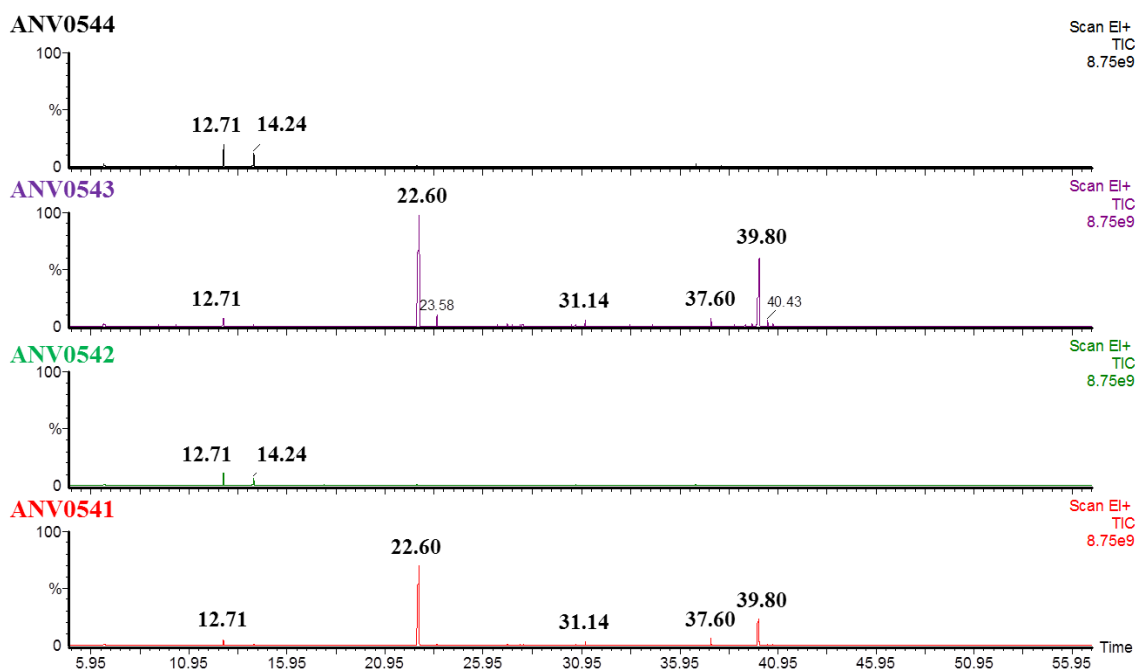
4.3.2.2. Identification du dégazage des résines modèles

Les chromatogrammes obtenus pour chaque échantillon des résines modèles, exposée et non exposée, sont présentés sur la Figure 4-5 ci-après.

L'examen des chromatogrammes des résines modèles non exposées montre que seuls les composés issus du solvant dégazent majoritairement. Ils apparaissent aux temps de rétention de 12,71 et 14,24 min correspondants aux solvants PGMEA et cyclohexanone résiduels dans le film de résine. La même observation est aussi faite pour les échantillons exposés des résines ne contenant pas de PAG (ANV0542 et ANV0544). Cependant, un troisième pic (de faible intensité) apparaît au temps de rétention de 22,6 min sur les chromatogrammes de ces échantillons. Ce pic est associé au dégazage du groupement protecteur (le 2-méthyl didehydroadamantane) issu de la faible déprotection thermique du polymère. Les autres pics de faible intensité qui apparaissent sur le chromatogramme sont associés à la signature du tube Tenax et de la chambre de désorption de l'échantillon.



a) résines modèles non exposées

b) résines modèles exposées par rayonnement 193 nm avec une dose de 35 mJ.cm^{-2} Figure 4-5 : Chromatogrammes des résines modèles a) non exposées et b) exposées par rayonnement 193 nm avec une dose de 35 mJ.cm^{-2} .

Les échantillons de résines contenant le PAG dégazent majoritairement les composés produits lors de la déprotection du polymère (le 2-méthyl didehydroadamantane qui apparaît à 22,6 min et l'éthyl-1-adamantylamino carbothioylcarbamate à 39,8 min) et les composés issus de la décomposition du PAG lors de l'exposition (le biphenylsulfide qui survient à 31,14 min et le 6,8-diméthyl benzo-naphto-2,3-d-thiophène à 37,6 min). En effet, la libération de l'acide lors de l'exposition des résines dites « modèles » précède la décomposition de ce dernier et la catalyse acide de la réaction de déprotection du polymère.

La Figure 4-6 présente les chromatogrammes de la résine ANV0541 (formulation complète) exposée par rayonnement 193 nm et par faisceau d'électrons accélérés avec une énergie de 50 keV à différentes doses. On peut y remarquer que le type d'exposition ne modifie pas le mécanisme de dégradation des résines 193 nm testées.

Cependant, on peut observer que le dégazage des composés du groupement protecteur (visibles aux temps 22,6 min et 39,9 min) et ceux du PAG (à 31,14 min) croît fortement avec la dose d'exposition. En outre, l'augmentation de la dose d'exposition conduit à une augmentation du nombre d'acides libérés et donc à une quantité de catalyseurs et décomposition du PAG plus grande, conduisant ainsi à une déprotection beaucoup plus significative de la résine. La quantité d'acide libéré sous exposition e-beam peut par ailleurs être plus grande que celle libérée lors de l'exposition 193 nm avec une dose d'exposition équivalente car la profondeur de pénétration (quelques centaines de nm) des électrons dans la résine est plus importante que celle des photons (quelques nm).

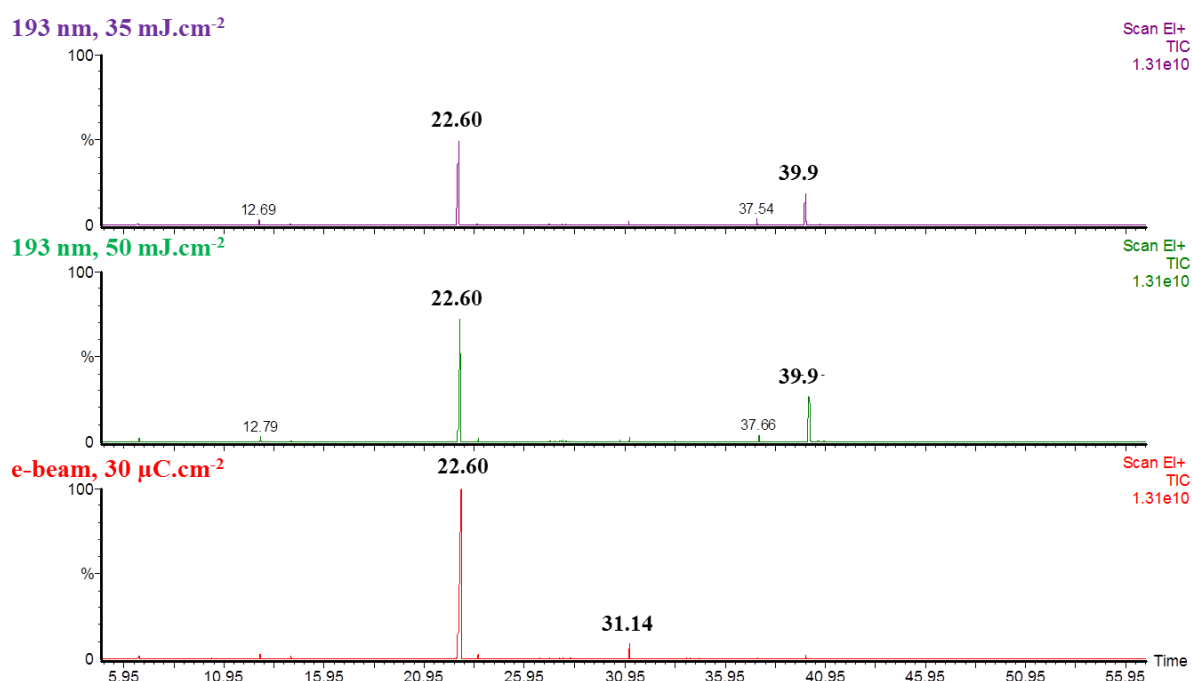


Figure 4-6 : Chromatogrammes de la résine ANV0541 exposée par rayonnement 193 nm (35 et 50 $mJ.cm^{-2}$) et par faisceau d'électrons accélérés à 50 keV (30 $\mu C.cm^{-2}$)

Ces résultats d'analyses TD-GC-MS se trouvent en parfait accord avec ceux des analyses thermogravimétriques obtenus pour ces résines modèles montrant l'effet déterminant du PAG (lorsqu'il est activé) dans les réactions de décomposition de la résine.

Nous pouvons donc conclure que le dégazage des résines est principalement gouverné par l'action de l'acide libéré par le PAG lors de l'étape d'exposition. Son action peut être réduite par la présence du quencher dans la formulation. Les composés dégazés des résines modèles viennent majoritairement de la réaction de déprotection du polymère par l'acide et la décomposition du PAG.

Les résultats d'analyses TD-GC-MS des résines e-beam obtenus en utilisant quasiment le même protocole que précédemment sont présentés dans la sous-section 4.3.2.3 ci-après.

4.3.2.3. Identification du dégazage des résines e-beam

L'analyse des résultats TD-GC-MS des résines e-beam (résines EP555, 338RA, EP149 et PMMA) a été plus facile grâce aux analyses faites préalablement sur des résines modèles. Les chromatogrammes obtenus des résines 338RA et EP149 étant très similaires, seuls celui de la résine EP149 et ceux des résines EP555 et PMMA exposées sont présentés sur la Figure 4-7.

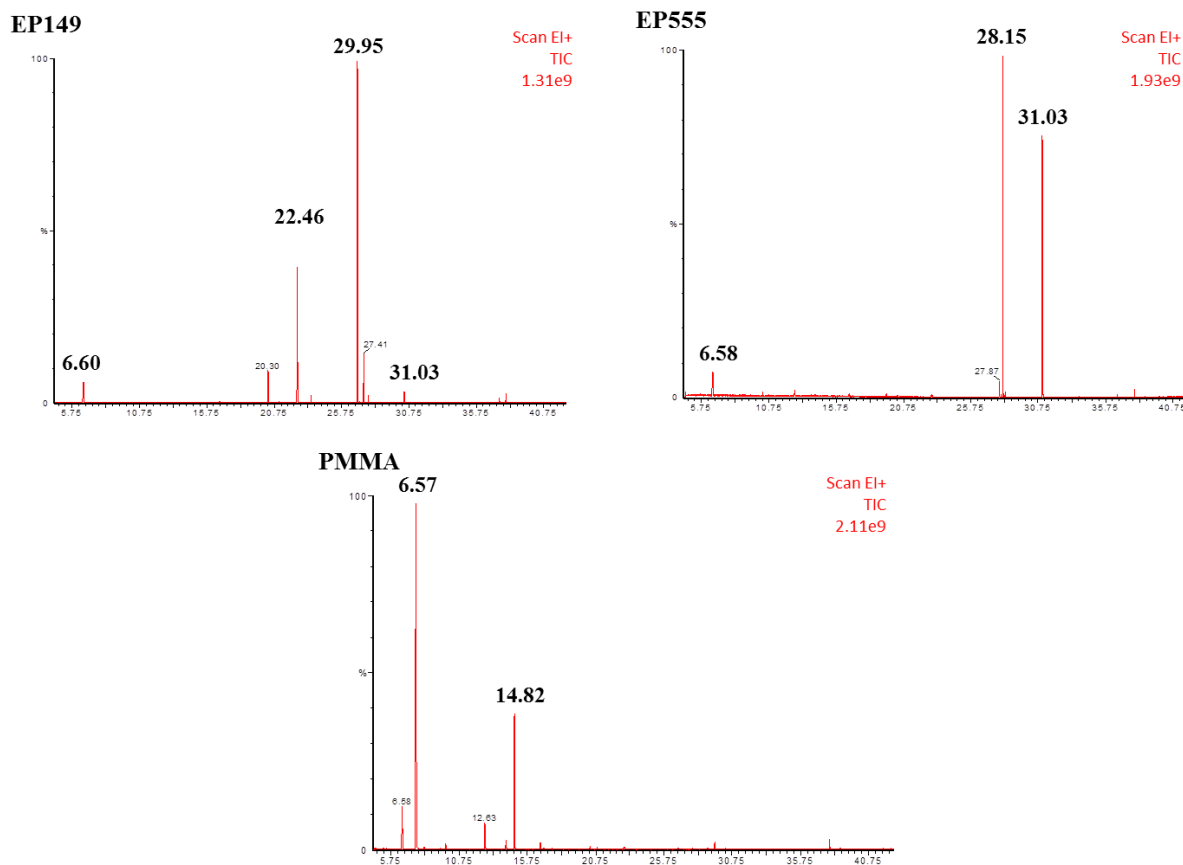


Figure 4-7 : Chromatogrammes des résines e-beam exposées à leur « dose to size » avec un faisceau d'électrons à 5 keV

Nous observons que les deux principaux pics apparus sur les chromatogrammes des résines EP149 et EP555 correspondent aux composés issus du PAG tels que le benzène (composé *a* sur la Figure 4-8) (6,6 min) et le diphényle sulfide (composé *b* sur la Figure 4-8) (31,03 min). Un autre pic apparaît sur le chromatogramme de la résine EP555 et il correspond au 2-cyclohexenyl benzène (composé *c* sur la Figure 4-8) (28,15 min) qui vient de la réaction de déprotection du polymère de cette résine.

Sur le chromatogramme de la résine EP149, on observe deux pics intenses survenant à 22,46 et 29,95 min. Ces pics correspondent aux composés du groupement protecteur de cette résine, l'adamantylidène (composé *d* sur la Figure 4-8), qui provient lui aussi de la réaction de déprotection du polymère avec l'acide libéré pendant l'exposition.

La résine PMMA étant une résine non amplifiée chimiquement, le principal pic observé sur le chromatogramme (à 7,6 min) correspond au méthacrylate de méthyle (composé *e* sur la Figure 4-8). Il est issu de la scission du polymère sous exposition. Le deuxième pic sur ce chromatogramme correspond à l'anisole qui est le solvant de la résine PMMA

Les composés dégazés issus de la décomposition du PAG, de la déprotection et de la scission du polymère sont classés en fonction de leur tendance polaire (déterminée à partir de la polarité des éléments atomiques) et leur taille sur la Figure 4-8.

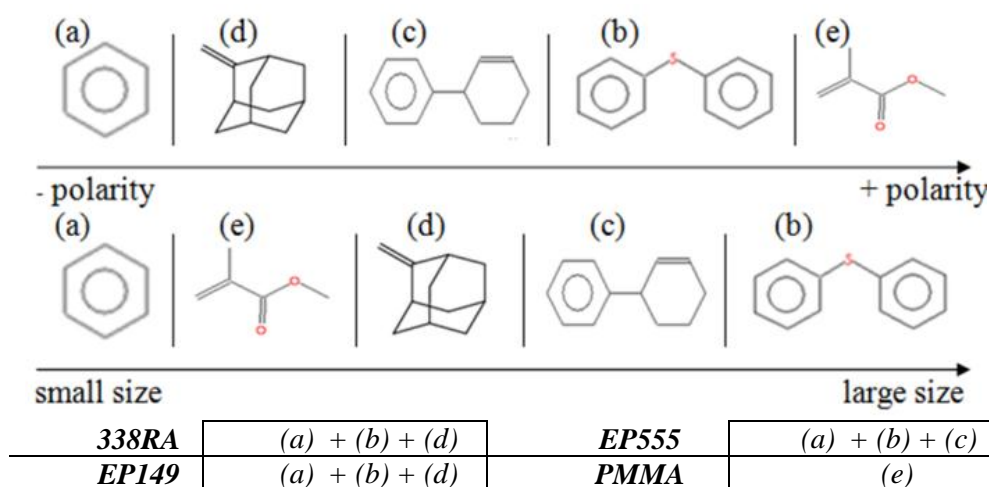


Figure 4-8 : Classement des espèces dégazées des résines e-beam selon leur polarité et leur taille. Association de chaque composé à la résine dont il est dégazé

Le dégazage des résines à amplification chimique, exposées ou non, est constitué principalement des composés issus de leur décomposition par les mécanismes de déprotection de la matrice polymère et de dégradation du PAG.

Les résultats de mesure en quasi-temps réel du dégazage de ces composés lors de l'exposition sont présentés dans la section 4.3.3 suivante.

4.3.3. Mesure « in situ » du dégazage de résines par QMS

4.3.3.1. Protocole expérimental

Toutes les résines e-beam analysées en TD-GC-MS, recouvertes ou non d'une formulation polymère simple de type acrylate (NOB002), aussi appelée « topcoat », ont été testées sur l'équipement développé au cours de cette thèse pour mesurer leur quantité de dégazage pendant l'étape d'exposition. Le rôle du topcoat, étalé au-dessus d'un film de résine, est de limiter le dégazage de la résine en « piégeant » les espèces susceptibles de dégazer de cette dernière lors de l'exposition. Les conditions d'exposition sont identiques à celles utilisées pour les analyses de TD-GC-MS. Le topcoat a été fourni par le fabricant *Nissan Chemical Industries, LTD* sous deux viscosités différentes, correspondant à une épaisseur de 10 nm et 30 nm respectivement, pour une même vitesse d'étalement de 1500 rpm.

Avant de commencer les mesures de dégazage, la stabilité du bruit de mesure dû au dégazage des parois internes de la chambre a été évaluée. En effet, un wafer de silicium 100 mm vierge est exposé avec une dose de $37,5 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. L'augmentation de la pression à l'intérieur de la chambre est mesurée par le spectromètre de masse quadripolaire (QMS). Ce test a été effectué sur 5 plaquettes vierges différentes. Trente scans de QMS ont été obtenus pour chaque plaquette. La différence de taux de dégazage mesurés entre plaquettes est plus faible que $0,01 \text{ molécules}\cdot\text{electron}^{-1}$. L'écart type mesuré à partir de tous les scans sur un

wafer vierge est, quant à lui, de $0,03 \text{ molécules.electron}^{-1}$. Ces valeurs nous révèlent que le bruit de fond de la chambre est assez faible et stable pour pouvoir mesurer les taux de dégazage électroniques des résines qui dégazeraient moins que la spécification fixée par Mapper (la valeur de la spécification est confidentielle).

Ensuite, les substrats 100 mm couvertes de résine (avec ou sans topcoat) sont chargés dans la chambre via le sas de chargement. Le protocole de tests de mesure du dégazage est illustré sur la Figure 4-9 : le QMS et le canon à électrons sont tout d'abord allumés. Après 15 minutes, l'exposition avec le faisceau d'électrons est lancée pendant un temps pré-calculé. Le QMS enregistre alors la variation de pressions partielles induites par les espèces dégazées. Ces données sont ensuite converties en taux de dégazage en utilisant la formule établie au début de ce chapitre.

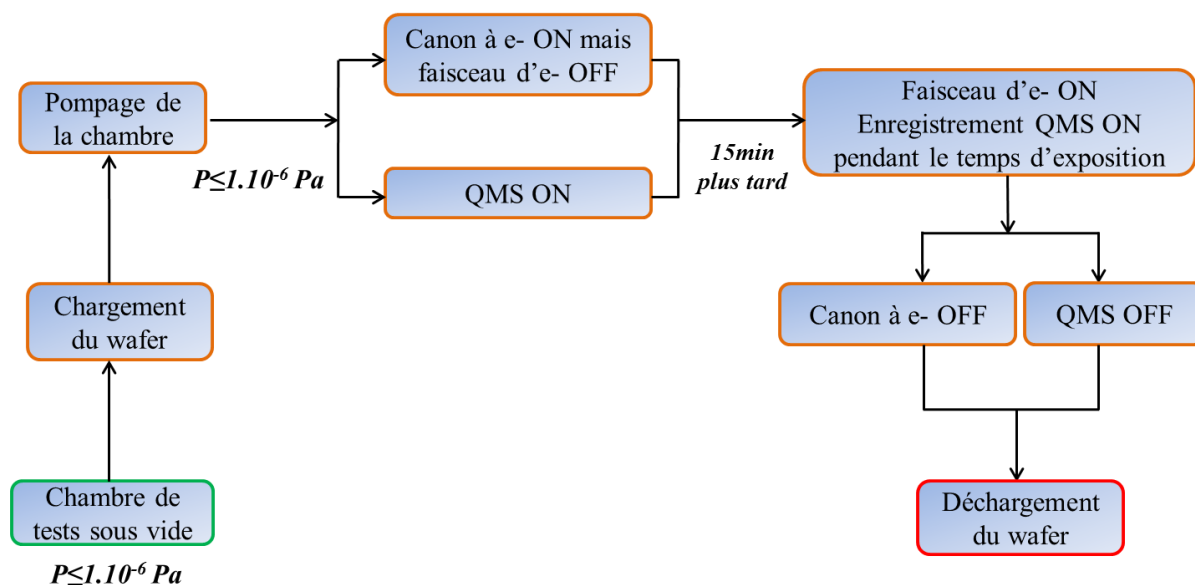


Figure 4-9 : Représentation schématisée du protocole de tests de dégazage de résine par QMS in-situ

4.3.3.2. Résultats d'analyses QMS

Les spectres de masse typiques, dans la gamme de masses des espèces dégazées, obtenus par QMS du dégazage des quatre résines e-beams sont présentés sur la Figure 4-10 ci-après. On peut remarquer que le spectre de masse obtenu pour une résine donnée est la superposition des spectres de masse de toutes les molécules dégazées de cette dernière. Chaque molécule a un spectre de masse spécifique. Cette spécificité spectrale est conférée à la résine par laquelle ces molécules sont dégazées.

Les résultats expérimentaux résumés dans la Figure 4-11 ci-après montrent que le PMMA, avec un taux de dégazage de $0,26 \text{ molécule.electron}^{-1}$, dégazage moins que toutes les autres résines e-beams testées. En effet, les composés dégazés à partir de cette résine ayant une masse supérieure à 45 amu sont des fragments de la dégradation de la matrice polymère par des électrons. Cette résine n'étant pas à amplification chimique, ce processus de dégradation est très lent conduisant ainsi à un faible taux de dégazage de molécules de masse supérieure à 45 amu.

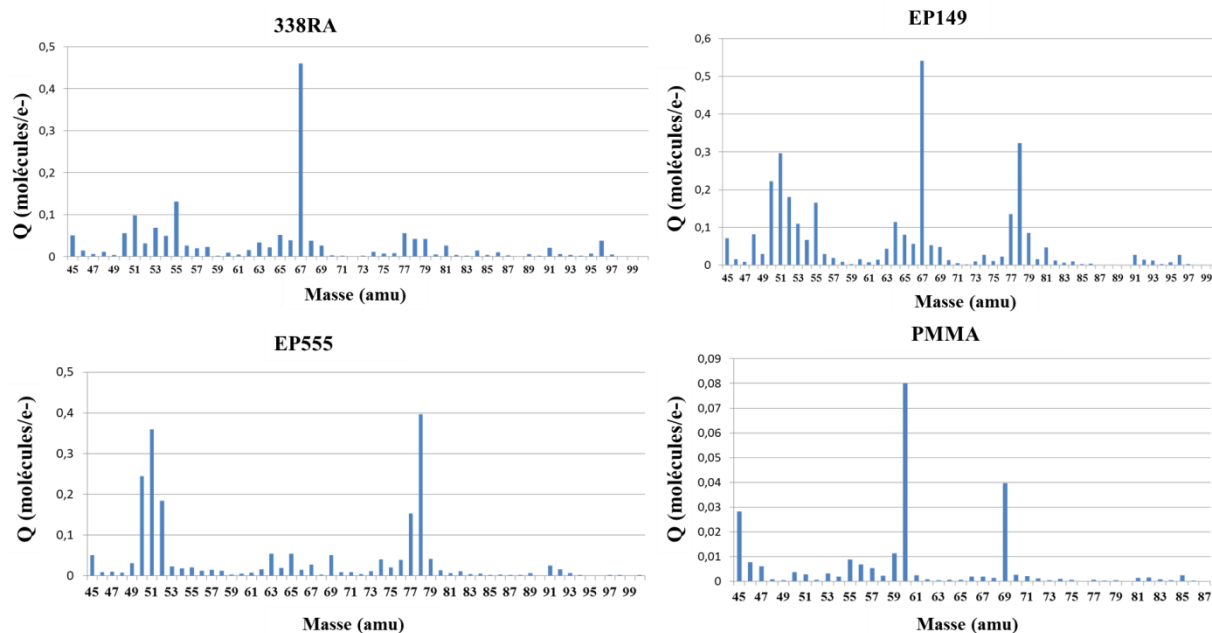


Figure 4-10 : Spectres de masse spécifiques des résines e-beam analysées par QMS a, b et c) Les masses relatives au PAG sont dans la gamme 76-79 amu et celles relatives au groupement protecteur sont dans la gamme 63-69 amu. Ces deux composés partagent la gamme 45-57 amu, d) ce spectre de masse est la signature spectrale du méthacrylate de méthyle

Le taux de dégazage de la résine 338RA ($1,78 \text{ molécules.electron}^{-1}$) est plus faible que celui des résines EP149 ($3,16 \text{ molécule.electron}^{-1}$) et EP555 ($2,32 \text{ molécule.electron}^{-1}$). Cela est probablement dû au faible taux de dégazage du PAG car il est lié à la matrice polymère et par conséquent, il dégazage difficilement. Contrairement à cette résine, les PAG sont libres dans les formulations des résines EP149 et EP555 et peuvent, par conséquent, facilement dégazer de la résine après décomposition.

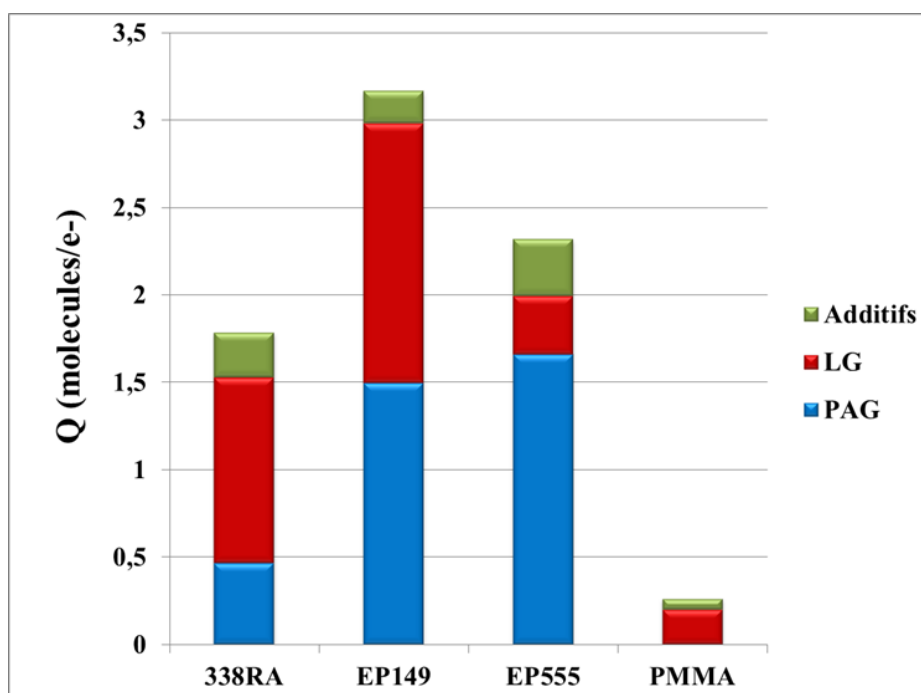


Figure 4-11 : Taux de dégazage électronique des résines e-beam obtenu par analyse QMS

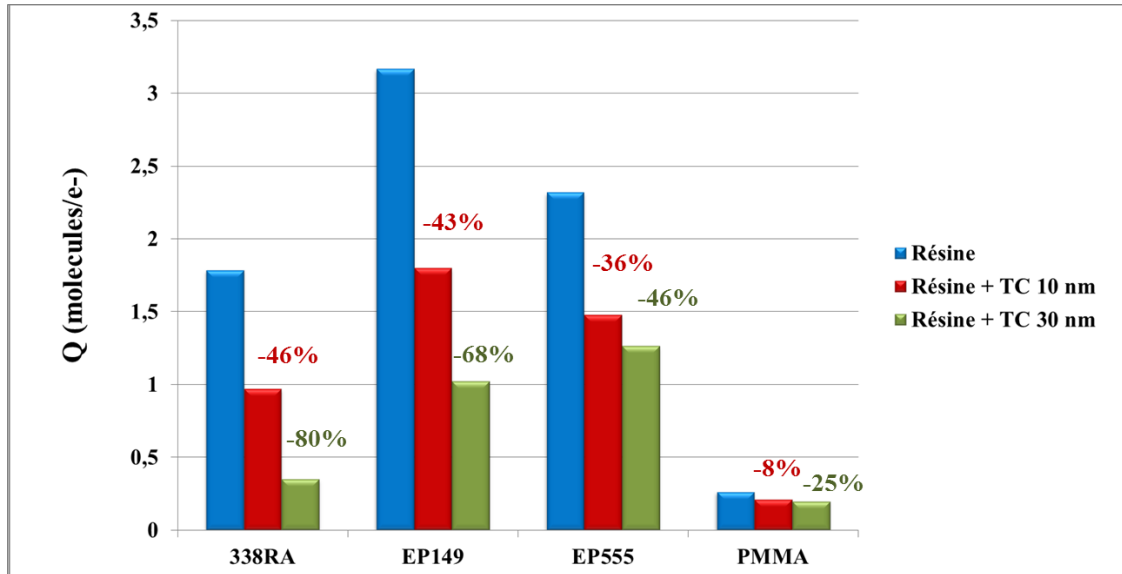


Figure 4-12 : Impact du topcoat sur les taux de dégazage électroniques des résines e-beam mesurés par analyse QMS

L'effet du topcoat a aussi été étudié sur le dégazage des résines lorsque celles-ci sont recouvertes par ce dernier avec une fine (10 nm) ou forte (30 nm) épaisseur. Les résultats obtenus montrent que le topcoat est moins efficace sur le PMMA, comme présenté sur la Figure 4-12. Pour cette résine, la réduction du dégazage est de seulement 25 % tandis qu'elle atteint 80 % dans le cas de la résine 338RA, par exemple. Cette différence d'efficacité peut être expliquée par le fait que le méthacrylate de méthyle dégazé du PMMA a une taille moléculaire faible et interagit moins avec le polymère du topcoat car ce dernier présente une faible polarité. Par ailleurs, et comme attendu, l'efficacité du topcoat d'autant plus importante que l'épaisseur du topcoat est grande.

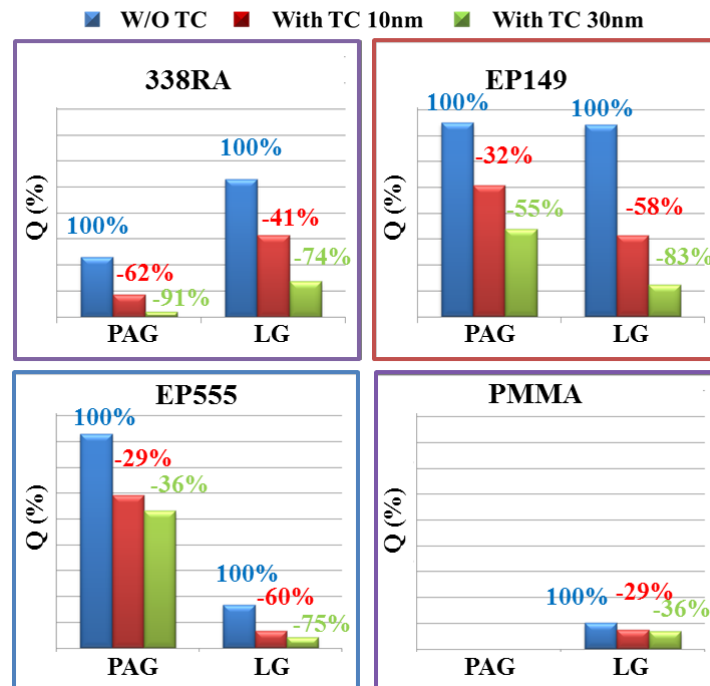


Figure 4-13 : Efficacité du topcoat sur les deux principaux composés (PAG et LG) dégazés des résines e-beam avec ou sans amplification chimique

L'efficacité du topcoat est mesurée sur sa capacité à bloquer les espèces dégazées. L'action du topcoat paraît plus efficace sur les composés issus de la réaction de déprotection de la résine (les groupements protecteurs, LG) sauf pour la résine 338RA où le PAG dégaze très peu comparé au groupement protecteur du polymère (Cf. Figure 4-13). Les résultats décrits précédemment montrent que cette efficacité dépend de la taille et de la polarité des espèces dégazées. En effet, les espèces de grandes tailles vont migrer difficilement dans le film du topcoat et, par conséquent, vont dégazer moins. C'est aussi vrai lorsque la polarité du topcoat est similaire à celles des espèces dégazées.

Les résultats obtenus par des analyses « in-situ » (QMS) sont corrélés à ceux des analyses TD-GC-MS. Ils confirment que le dégazage des résines à amplification chimique est constitué de composés issus du PAG et de la déprotection de la résine (à plus de 98% du taux de dégazage électronique total). On observe, cependant, que le taux de dégazage varie d'une résine à une autre selon sa composition. Aussi, l'utilisation d'un topcoat au-dessus du film de résine peut diminuer son dégazage pendant l'exposition.

On peut remarquer, cependant, que même avec ces solutions, aucune des résines testées ne rentre dans la spécification fixée par la compagnie *Mapper Lithography* (la valeur de la spécification est confidentielle) pour l'équipement de lithographie électronique multifaisceaux *Matrix 10.1* développé par cette dernière.

La Figure 4-14 résume le principe de dégazage, en deux étapes, d'une résine à amplification chimique lorsqu'elle est bombardée par un faisceau d'électrons dans un environnement sous vide. Dans un premier temps, l'interaction entre les électrons incidents et le PAG contenu dans le film de résine conduit à la décomposition de ce dernier et par conséquent à la libération d'un acide (H^+). Cette première étape conduit au dégazage des fragments du PAG, voire aussi des traces du solvant. L'acide libéré va, dans un second temps, réagir (par le processus d'une réaction en chaîne) avec les sites nucléophiles du polymère pour le déprotéger. Les composés de faible poids moléculaire produits lors cette étape sont également dégazés.

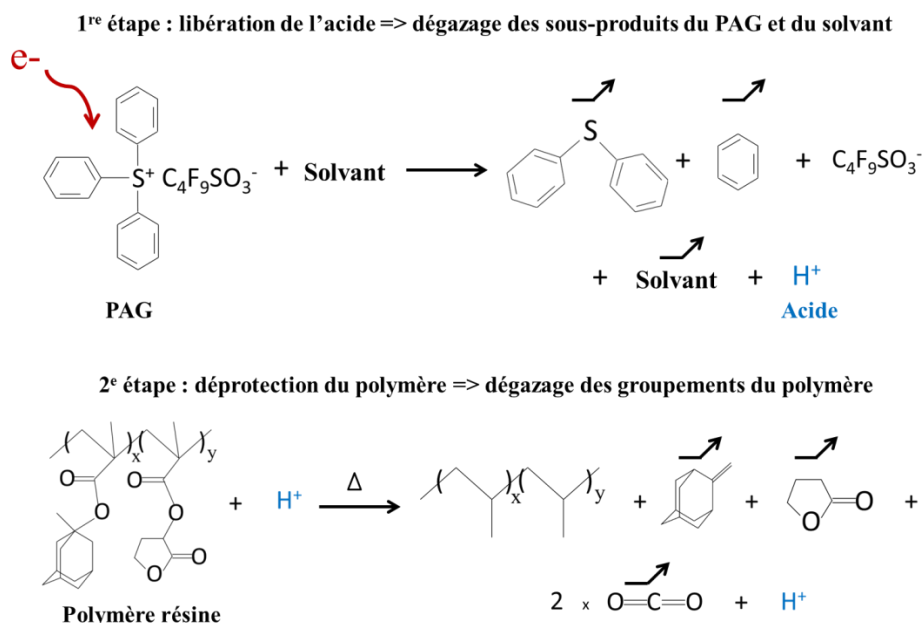


Figure 4-14 : Schéma de principe du dégazage d'une résine à amplification chimique. Les principaux composés dégazés sont chapeautés d'une flèche (noire).

4.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les principaux résultats d'études de dégazage de résines modèles 193 nm et e-beam réalisées au cours cette thèse. Grâce aux études thermogravimétriques des résines, nous avons pu démontrer que la température de décomposition du polymère dépend de la dose d'exposition mais ne dépend pas du type d'exposition utilisé (193 nm et électronique dans notre étude). Les analyses TD-GC-MS et QMS nous ont permis de caractériser et de quantifier le dégazage des résines e-beam susceptibles d'être intégrés dans des procédés résines de la lithographie avancée.

Les résultats de toutes ces analyses ont montré que le dégazage des résines à amplification chimique sous exposition électronique avec une énergie d'accélération de 5 keV est composé principalement des groupements protecteurs de la résine (LG) et des fragments du PAG. Les groupements protecteurs dégazés sont les produits de la réaction d'amplification chimique entre la matrice polymère de la résine et l'acide libéré lors de l'étape d'électro-décomposition du PAG. Les fragments dégazés du PAG sont d'ailleurs produits lors de cette étape d'électro-décomposition. La résine sans amplification chimique (PMMA) dégaze faiblement les fragments du polymère (monomère méthyle méthacrylate) car la décomposition de cette dernière se fait par le processus de scission directe (processus lent comparé au processus d'amplification chimique) des chaînes du polymère.

Le dégazage peut être limité soit en liant le PAG à la matrice polymère pour diminuer ainsi le dégazage de ces fragments ; soit en étalant au-dessus des films de résine une fine couche de polymère, ayant des propriétés polaires similaires que celles des espèces dégazées, afin de les bloquer. Cependant, aucune résine testée, avec ou sans ces solutions, ne dégazage en dessous de la spécification requise pour la plateforme *Matrix 10.1* en cours de développement.

Dans le chapitre suivant, nous nous intéressons à la contamination induite par ces espèces dégazées au niveau des mimics. Après une caractérisation expérimentale exhaustive, nous tenterons de proposer un modèle permettant de prévoir la cinétique de dépôt de cette contamination en fonction des paramètres de bombardement électronique.

4.5. Références

[Dean et al., 2007] K.R. Dean, I. Nishiyama, H. Oizumi, A. Keen, H. Cao, W. Yueh, T. Watanabe, P. Lacovig, L. Rumiz, G. Denbeaux et J. Simon, "An analysis of EUV-resist outgassing measurements", *Proceedings of SPIE*, vol. 6519, 65191P-65191P-7, 2007.

[Kobayashi et al., 2008] S. Kobayashi, J.J. Santillan et T. Itani, "Quantitative analysis of EUV resist outgassing", *Proceedings of SPIE*, vol. 6923, 692345-692345-9, 2008.

[Mebiene-Engohang et al., 2013] A.-P. Mebiene-Engohang, P. Michallon, R. Tiron, H. Fontaine, B. Icard, D. Bensahel, L. Pain et J. Boussey, "Resist outgassing assessment for multi electron beams lithography", *Microelectron. Eng.*, vol. 125, 58-61, 2013.

Chapitre 5

Etude de la contamination des optiques électroniques : modélisation et expérimentation

5

Etude de la contamination des optiques électroniques : modélisation et expérimentation

Sommaire

5.1. Introduction	115
5.2. Modélisation analytique de la croissance de la contamination.....	116
5.2.1. Théorie de la croissance du film de contamination	116
5.2.2. Calcul théorique de la pression des hydrocarbures.....	119
5.2.3. Calcul de la conductance du gap situé entre le wafer et le mimic.....	122
5.3. Evaluation expérimentale de la contamination des mimics.....	126
5.3.1. Protocole expérimental.....	126
5.3.2. Résultats de tests de contamination.....	128
5.3.2.1. Composition élémentaire de la couche de contamination.....	128
5.3.2.2. Taux de croissance du film de contamination.....	129
5.3.3. Vérification de la robustesse du modèle.....	133
5.3.3.1. Expériences supplémentaires	133
5.3.3.2. Discussion	135
5.4. Lien entre le dégazage et la contamination induite	136
5.5. Conclusion	139
5.6. Références.....	140

5.1. Introduction

La lithographie électronique multifaisceaux, en cours de développement, est présentée comme une alternative à la lithographie optique 193 nm actuellement utilisée en industrie. Elle se présente également comme un concurrent sérieux à la lithographie optique sous rayonnement EUV pour la production des circuits intégrés des générations 14 nm et au-delà. Cependant, le développement de cette technologie doit faire face à plusieurs obstacles. Parmi ces obstacles, il y'a le contrôle de la contamination des systèmes optiques électroniques induite par le redépôt des molécules dégazées de la résine au cours de l'exposition, en surface et à l'intérieur des trous de ces optiques, sous forme de couches carbonées. Ces dépôts carbonés ont tendance à diminuer la transmission des optiques et, par conséquent, diminuer les performances lithographiques de l'outil (débit, uniformité des CD, rugosité, etc.). Il est donc indispensable de comprendre les mécanismes qui gouvernent la croissance de cette couche de contamination afin d'être en mesure de prédire son rôle sur les dérives des procédés. Par ailleurs, cela aidera les fabricants de masqueurs multifaisceaux à intégrer dans

les outils à usage industriel des solutions ad hoc de nettoyage d'optiques électroniques et de « reconditionnement » de systèmes d'exposition électronique.

Dans ce chapitre, nous proposerons un modèle analytique permettant de prédire le taux de croissance de la couche de contamination à l'intérieur des trous des optiques, en fonction des paramètres d'exposition et du taux de dégazage des résines. Nous présenterons ensuite les principaux résultats obtenus à partir des études de contamination des optiques électroniques réalisées avec les résines e-beam testées en dégazage en utilisant le banc de tests présenté dans le chapitre 3 de ce manuscrit. Avant de conclure, une analyse comparative des résultats expérimentaux et ceux du modèle sera également proposée.

5.2. Modélisation analytique de la croissance de la contamination

5.2.1. Théorie de la croissance du film de contamination

La contamination des optiques électroniques due à l'interaction entre les molécules organiques et les électrons dans un environnement sous vide est un phénomène bien connu [Ennos, 1954; Poole, 1953]. Pour prédire la contamination des optiques électroniques au fil des expositions, il est en effet largement admis que la croissance de la couche carbonée en surface de ces dernières est assistée par le faisceau d'électrons. Les premières molécules hydrocarbonées dégazées des résines s'adsorbent physiquement sur la surface des optiques. Cette adsorption se caractérise par une faible énergie et un temps de séjour limité. Ces molécules adsorbées interagissent trop peu avec d'autres molécules d'hydrocarbures pour qu'une croissance de film carboné puisse avoir lieu.

Les électrons incidents sont accélérés avec une énergie de 5 keV jusqu'en surface des optiques. Ces électrons interagissent très peu avec les molécules adsorbées à cause de leur grande énergie. Car, les collisions possibles entre ces électrons et ces molécules sont de type élastique, c'est-à-dire que les électrons conservent totalement leur énergie après la collision. Mais, ces électrons incidents interagissent avec les atomes de silicium de surface de l'optique et occasionnent ainsi la création d'électrons secondaires ayant une faible énergie (<20 eV). En présence de ce flux d'électrons secondaires, les molécules organiques de grande taille adsorbées en surface des optiques sont dissociées en fragments plus petits qui sont beaucoup plus réactifs chimiquement. Ces fragments moléculaires réagissent donc les uns avec les autres et avec la surface de l'optique pour former, par polymérisation, une couche de carbone stable, partiellement hydrogénée, de structure cristallographique proche de celle du graphite. Le bombardement continu du film de contamination avec le faisceau d'électrons en présence des molécules d'hydrocarbure conduit à la création de liaisons supplémentaires et donc à la croissance continue du film de contamination. Le processus n'est interrompu que lorsque le bombardement électronique est arrêté ou que les molécules contaminantes (précurseurs) sont absentes.

Les travaux réalisés par R. W. Christy en 1960 [Christy, 1960] sur la contamination carbonée des optiques électroniques montrent que, pour une température des optiques et une énergie d'accélération des électrons constantes (298 K et 225 V, respectivement), la cinétique de croissance du film de contamination dépend de la densité de courant du faisceau d'électrons et de la pression partielle des hydrocarbures présents dans le voisinage immédiat des optiques. Selon ces travaux, le film de contamination est formé par la polymérisation de fragments radicalaires créés par le bombardement électronique des molécules hydrocarbonées

adsorbées en surface de l'optique. Ce processus de polymérisation (croissance du film de contamination) peut être représenté par une équation de cinétique de réaction du premier ordre de type :

$$\frac{dN}{dt} = \sigma N_0 n \quad (\text{Équation 5-1})$$

Où, N est le nombre de molécules d'hydrocarbure polymérisées par unité de surface, t est le temps, σ est la section efficace du processus de polymérisation entre deux molécules contaminantes, N_0 est le nombre de molécules adsorbées par unité de surface et n est le flux d'électrons effectif par unité de surface. Le terme dN/dt représente le taux de polymérisation de la couche de contamination.

Le modèle publié par J. Ling en 1966 [Ling, 1966] est inspiré de celui proposé par R. W. Christy et propose d'exprimer le taux de croissance de la couche de contamination induite par le bombardement électronique des molécules d'hydrocarbure adsorbées en surface des optiques par la formule suivante :

$$\Gamma = \frac{\sigma n \alpha n_0 V}{\sigma n + 1/\tau + A \alpha n_0} \quad (\text{Équation 5-2})$$

Où, Γ est le taux de croissance de la couche de contamination, α est le coefficient de condensation des molécules en surface de l'optique, n_0 est le nombre de molécules contaminantes incidentes par unité de surface et par seconde, V est le volume moyen d'une molécule d'hydrocarbure, τ est le temps de séjour moyen d'une molécule sur la surface de l'optique et A est la surface moyenne occupée par une molécule adsorbée sur la surface de l'optique.

Ces modèles adoptent l'hypothèse que toute molécule liée à la surface de l'optique électronique ou à la couche précédemment formée par polymérisation est fixée définitivement sur cette dernière et contribue, par conséquent, à la croissance du film de contamination.

Pour prédire la contamination des mimics dans notre étude, nous nous sommes inspirés de ces deux modèles. En outre, nous supposons que la désorption et la diffusion des molécules adsorbées en surface du mimic sont négligeables. Cette hypothèse est basée sur le postulat suivant : les molécules d'hydrocarbure dégazées lors du bombardement de la résine saturent de manière continue tout l'espace vide du mimic pendant toute la durée de l'exposition grâce à la conductance de ce dernier. Autrement dit, le nombre de molécules hydrocarbonées susceptibles de participer à la croissance de la couche de contamination reste le même aux alentours du mimic pendant toute la durée de l'exposition du film de résine.

A partir de ces hypothèses, nous pouvons donc déterminer le taux de croissance du film de contamination. Nous l'exprimons comme suit :

$$\Gamma = \frac{\sigma n \alpha n_0 V}{\sigma n + A \alpha n_0} \quad (\text{Équation 5-3})$$

On peut remarquer que le taux de croissance dépend de deux principaux paramètres : le premier est lié au flux d'électrons n et le second est lié au nombre de molécules

d'hydrocarbure incidentes par unité de surface et par seconde n_0 . Les mesures précises de ces deux paramètres permettent de modéliser analytiquement la cinétique de croissance de la couche de contamination induite par la polymérisation des molécules hydrocarbonées en surface de l'optique sous l'effet des électrons.

Le flux d'électrons n est calculé à partir de la densité de courant du faisceau d'électrons par l'équation suivante :

$$n = \frac{J}{q} \quad (\text{Équation 5-4})$$

Où, J est la densité de courant du faisceau d'électrons et q est la charge élémentaire d'un électron.

Le nombre de molécules incidentes par unité de surface et par seconde à partir d'une phase gazeuse est, quant à lui, décrit par la théorie cinétique des gaz. La référence [Bird et al., 2007] donne la formule qui permet de calculer cette grandeur :

$$n_0 = \frac{P}{\sqrt{2\pi M k_B T}} \quad (\text{Équation 5-5})$$

Où, P et M sont respectivement la pression partielle et la masse molaire des molécules d'hydrocarbure contaminantes, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température du substrat.

Un réarrangement de l'équation (Équation 5-3), après avoir remplacé n et n_0 par leur expression respective, permet d'exprimer le taux de croissance de la couche de contamination de la manière suivante :

$$\Gamma = \frac{c_1 P * c_2 J}{c_1 P + c_2 J} \quad (\text{Équation 5-6})$$

Où, le coefficient c_1 est exprimé par :

$$c_1 = \frac{\alpha V}{\sqrt{2\pi M k_B T}} \quad (\text{Équation 5-7})$$

Et, le coefficient c_2 est exprimé par :

$$c_2 = \frac{\sigma V}{A q} \quad (\text{Équation 5-8})$$

De l'équation (Équation 5-6) exprimant le taux de croissance du film de contamination, trois (3) régimes de croissance peuvent être déterminés. Le premier régime correspond au cas où le terme $c_1 P$ est largement grand par rapport au terme $c_2 J$. C'est le régime des activateurs (ou électrons) limitants, où la vitesse de croissance de la contamination dépend linéairement de la densité de courant J et est indépendante de la pression des molécules d'hydrocarbure. Dans ce régime, la vitesse de croissance du film de contamination est minimisée car il n'y a pas assez

d'électrons disponibles pour dissocier, avant leur désorption, toutes les molécules d'hydrocarbure adsorbées. Celle-ci s'exprime par :

$$\Gamma = c_2 J \quad (\text{Équation 5-9})$$

Le deuxième régime correspond au cas inverse, c'est-à-dire, le terme $c_1 P$ est largement plus faible que le terme $c_2 J$. Dans ce cas de figure, la cinétique de croissance du film de contamination est proportionnelle à la pression des molécules contaminantes P . Ce régime est alors appelé régime des précurseurs (ou molécules d'hydrocarbure) limitants. Dans ce régime, le taux de croissance de la couche de contamination est maximal car il y a toujours un électron disponible pour dissocier une molécule adsorbée. La vitesse de croissance s'estime alors par l'équation suivante :

$$\Gamma = c_1 P \quad (\text{Équation 5-10})$$

Le troisième régime correspond à une situation intermédiaire où les deux termes, $c_1 P$ et $c_2 J$, sont de même ordre de grandeur. Dans ce régime, les deux contributions doivent être considérées et le taux de croissance sera strictement calculé par l'équation (Équation 5-6).

L'équation (Équation 5-5) montre que le taux de molécules incidentes par unité de surface et de temps n_0 est proportionnel à la pression des molécules contaminantes et inversement proportionnel à la racine carrée du produit de la masse de la molécule et de la température. Cependant, pour un type d'hydrocarbure et une température donnés, n_0 dépend tout simplement de la pression induite par la quantité de molécules d'hydrocarbure.

Lorsque la pression induite par des molécules d'hydrocarbure présentes à l'intérieur de la chambre de tests est contrôlée par l'introduction volontaire d'un flux de molécules, cette pression peut être connue à partir du rapport entre le flux de molécules introduites (mesuré avec, par exemple, un débitmètre massique ou volumique) et la vitesse de pompage effective de l'enceinte de tests. Dans notre cas, les molécules hydrocarbonées proviennent du dégazage des espèces issues du film de résine bombardé par un faisceau d'électrons à travers le mimic. Ce dernier est placé à quelques centaines de micromètres du wafer. Par conséquent, la mesure directe de la pression induite par la quantité de molécules dégazées n'est pas possible et elle doit être estimée par une approche théorique prenant en considération l'encombrement autour du mimic (Cf. Figure 5-1). Cette approche est présentée dans la section 5.2.2 ci-après.

5.2.2. Calcul théorique de la pression des hydrocarbures

La méthodologie développée pour le calcul des pressions autour du mimic induites par le dégazage prend en compte plusieurs paramètres tels que la conductance radiale entre le mimic et le wafer, la conductance des trous du mimic, le taux de dégazage électronique de la résine et la densité du courant électronique.

La Figure 5-1 schématise la configuration du montage du mimic face au wafer dans la chambre de tests où tous les flux et débit de gaz (Q_r , Q_g , Q_h , Q_o et S_{eff}) et toutes les pressions (P_1 , P_2 , et P_e) sont représentés. Le contrôle et la connaissance des pressions P_1 et P_2 sont primordiaux pour déterminer la pression P_x qui intervient dans le processus de croissance de la couche de contamination à l'intérieur des trous du mimic.

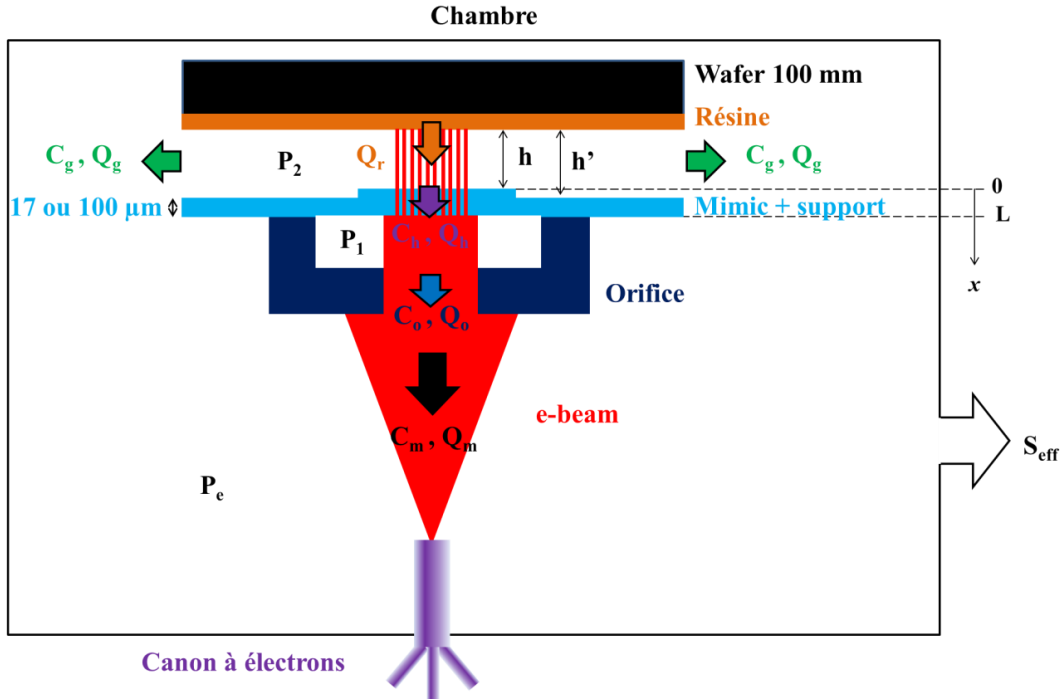


Figure 5-1 : Représentation schématique de l'encombrement autour du mimic dans la chambre de tests. L'orifice usiné dans la plaque en cuivre montée sur le mimic permet d'avoir un meilleur contrôle de la pression des molécules d'hydrocarbure en-dessous de ce dernier

Considérons que le flux de dégazage reste constant, nous pouvons poser l'équation de bilan de flux suivante :

$$Q_r = Q_m + Q_g \quad (\text{Équation 5-11})$$

Où, Q_r est le flux de dégazage, Q_g et Q_m sont, respectivement, les flux de gaz à travers le gap entre le mimic et le wafer et les trous du mimic sur lequel est fixée une pièce métallique avec un orifice de diamètre et d'épaisseur contrôlés.

Selon la configuration de l'encombrement autour du mimic schématisée sur la Figure 5-1, le flux de molécules dégazées à travers le mimic Q_m se calcule par l'équation suivante :

$$Q_m = C_m (P_2 - P_e) = \left(\frac{C_o C_h}{C_o + C_h} \right) * (P_2 - P_e) \quad (\text{Équation 5-12})$$

Où, C_m est la conductance de l'association en série de la conductance totale des trous du mimic C_h et celle de l'orifice C_o , P_2 est la pression de molécules d'hydrocarbure dans le volume entre le wafer et le mimic, P_e est la pression des molécules d'hydrocarbure dans l'enceinte de tests, C_h et C_o sont les conductances des trous et de l'orifice, respectivement.

Par ailleurs, la pression de molécules d'hydrocarbure à l'intérieur de la chambre se calcule par :

$$P_e = \frac{Q_r}{S_{eff}} \quad (\text{Équation 5-13})$$

Où, S_{eff} est la vitesse de pompage effective de la chambre de tests déterminée expérimentalement (Cf. sous-section 3.3.2.1 du chapitre 3).

Le flux de molécules dégazées à travers le gap entre le substrat et le mimic Q_g , s'exprime par :

$$Q_g = C_g (P_2 - P_e) \quad (\text{Équation 5-14})$$

Où, C_g est la conductance du gap.

En remplaçant Q_m et Q_g par leur expression respective, l'équation (Équation 5-11) devient :

$$Q_r = \left(\left(\frac{C_o C_h}{C_o + C_h} \right) + C_g \right) * (P_2 - P_e) \quad (\text{Équation 5-15})$$

De l'équation (Équation 5-15) et en remplaçant P_e par son expression dans l'équation (Équation 5-13), la pression P_2 peut être calculée comme suit :

$$P_2 = \left(\frac{C_o + C_h}{C_o C_h + C_g (C_o + C_h)} + \frac{1}{S_{eff}} \right) * Q_r \quad (\text{Équation 5-16})$$

En calculant le flux de molécules à travers l'orifice Q_o comme suit :

$$Q_o = \left(\frac{C_o C_h}{C_o C_h + C_g (C_o + C_h)} \right) * Q_r \quad (\text{Équation 5-17})$$

Et, en posant :

$$Q_o = C_o (P_1 - P_e) \quad (\text{Équation 5-18})$$

La pression P_1 est calculée par l'équation ci-après :

$$P_1 = \left(\frac{C_h}{C_o C_h + C_g (C_o + C_h)} + \frac{1}{S_{eff}} \right) * Q_r \quad (\text{Équation 5-19})$$

Les conductances C_o et C_h , se calculent par la formule générique rappelée ci-dessous qui permet de calculer la conductance d'un orifice circulaire de diamètre D et d'épaisseur x :

$$C_{orifice,D \text{ et } x} = A \sqrt{\frac{R T}{2 \pi M}} \left(\frac{1}{1 + 3 x/4 D} \right) \quad (\text{Équation 5-20})$$

Où, R est la constante des gaz parfaits, A est la surface de l'orifice, M est la masse de la molécule dégazée et T la température du milieu.

La pression à l'intérieur d'un trou du mimic se calcule en utilisant la conductance d'un trou, de diamètre D et d'épaisseur L , et le flux de molécules traversant le trou Q_h . Supposons

que l'épaisseur x du trou varie entre 0 et L compris, la pression P_x dans le trou au niveau du point x , ayant les conditions aux limites $P_{x=0} = P_2$ et $P_{x=L} = P_1$, se calcule par :

$$P_x = P_2 - \frac{Q_h}{C_{trous, D \text{ et } x}} \quad (\text{Équation 5-21})$$

Où, P_1 et P_2 sont des pressions exprimées ci-dessus et Q_h vaut zéro (0) quand x est nul.

On peut donc remarquer qu'à partir des équations (Équation 5-20) et (Équation 5-21), la pression à l'intérieur d'un trou diminue linéairement tout au long de son épaisseur.

En toute rigueur, c'est la pression locale P_x qui doit être utilisée dans le calcul théorique du taux de croissance de la contamination à l'intérieur des trous. Mais dans un premier temps, la pression partielle P_2 , dont la pression P_x est fonction, est utilisée dans le modèle de calculs du taux de croissance du film de contamination car nous ne pouvons pas déterminer, à ce stade de nos études théoriques, où (c'est-à-dire à quelle valeur de x) la cinétique de croissance de la contamination sera maximale dans le trou.

En ce qui concerne le calcul des pressions P_1 , P_2 , P_e et P_x , il est nécessaire de connaître le flux de molécules dégazées Q_r . Ce dernier est déterminé à partir du taux de dégazage électronique de la résine et le débit total d'électrons qui traverse les trous du mimic. Les taux de dégazage électroniques des résines utilisées dans cette étude ont été mesurés et présentés dans le chapitre 3.

L'équation suivante permet donc de calculer ce flux de molécules dégazées lors du bombardement, avec un faisceau d'électrons de densité donnée, d'une résine ayant un taux de dégazage électronique donné :

$$Q_r = Q * \frac{J A_m}{q} * k_B T \quad (\text{Équation 5-22})$$

Où, Q est le taux de dégazage électronique de la résine exposée, J est la densité de courant du faisceau d'électrons, A_m est la surface totale des trous du mimic, q est la charge d'un électron, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température du milieu.

Le dernier paramètre à déterminer pour le calcul des pressions est la conductance du gap entre le wafer et le mimic C_g . On peut, cependant, noter que le calcul de cette conductance n'est pas trivial. En effet, à notre connaissance, la formule théorique permettant de calculer la conductance moléculaire, du centre vers le bord, entre deux plaques circulaires, parallèles et concentriques n'existe pas dans la littérature. Pour cela, nous avons développé au cours de cette étude une formule analytique nous permettant de la calculer. La méthodologie développée pour calculer cette conductance est décrite dans la section 5.2.3 suivante.

5.2.3. Calcul de la conductance du gap situé entre le wafer et le mimic

La Figure 5-2 permet de visualiser le schéma utilisé pour le calcul de la conductance moléculaire entre deux plaques circulaires, parallèles et concentriques.

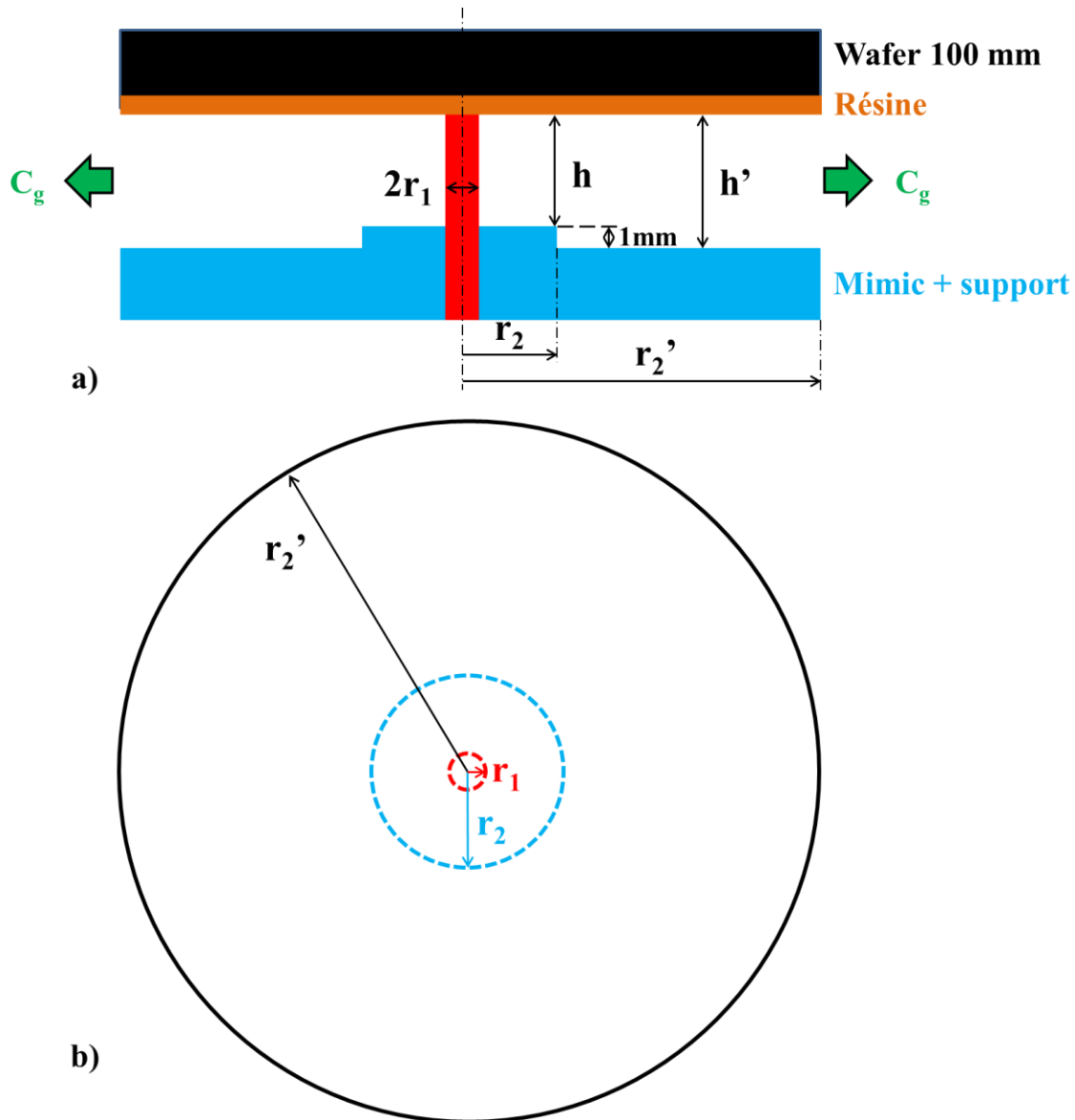


Figure 5-2 : Schéma de deux plaques parallèles et concentriques a) en vue de face et b) en vue de dessous, entre lesquelles un flux de molécules dégazées au centre est conduit vers les bords avec une conductance C_g

Nous supposons que l'axe de la source des espèces dégazées du film de résine coïncide avec le centre des deux plaques (le mimic et le wafer dans notre étude). Cette zone est alors circonscrite dans un cylindre droit de hauteur h et de rayon de la base r_1 . Et, à cause de l'épaulement présent sur la plaque inférieure, l'expression de la conductance moléculaire totale entre les rayons r_1 et r_2' sera déterminée par l'association de trois conductances en série dont la première (C_{r1}) est déterminée au rayon d'ouverture r_1 , la deuxième (C_{r2}) est déterminée entre les rayons r_1 et r_2 et la troisième ($C_{r2'}$) est déterminée entre les rayons r_2 et r_2' .

Chaque tranche circulaire délimitée par les rayons r_2 et r_2' et les gaps h et h' peut être divisée en plusieurs canaux de faibles épaisseurs afin de former les parallélépipèdes rectangles de longueur l (ou l'), de largeur a (ou a') et de hauteur h (ou h') lorsque ces derniers sont déployés (Cf. Figure 5-3). On note que c'est l'association en série des conductances de tous ces parallélépipèdes obtenus dans chaque tranche qui va conduire au calcul de la conductance totale du gap entre le wafer et le mimic (C_g).

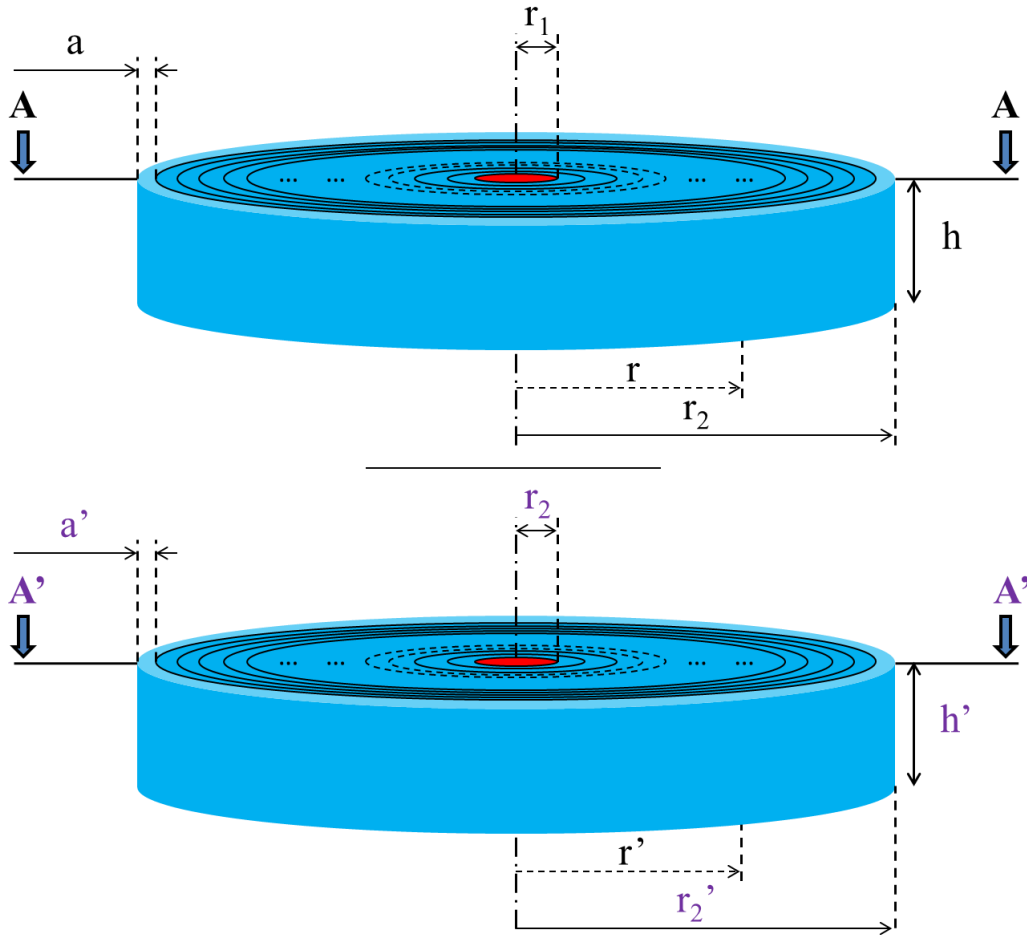


Figure 5-3 : Représentation schématique de subdivision des tranches de conductance dans les gaps h et h' en canaux déployables de faibles épaisseurs a et a' en suivant les axes de coupe A-A et A'-A'

Dans notre étude, les dimensions des parallélépipèdes se désignent par l , a et h ou l' , a' et h' selon que l'on se situe dans la zone de gap h ou h' . La Figure 5-4 montre les représentations schématiques de ces parallélépipèdes rectangles avec leurs côtes.

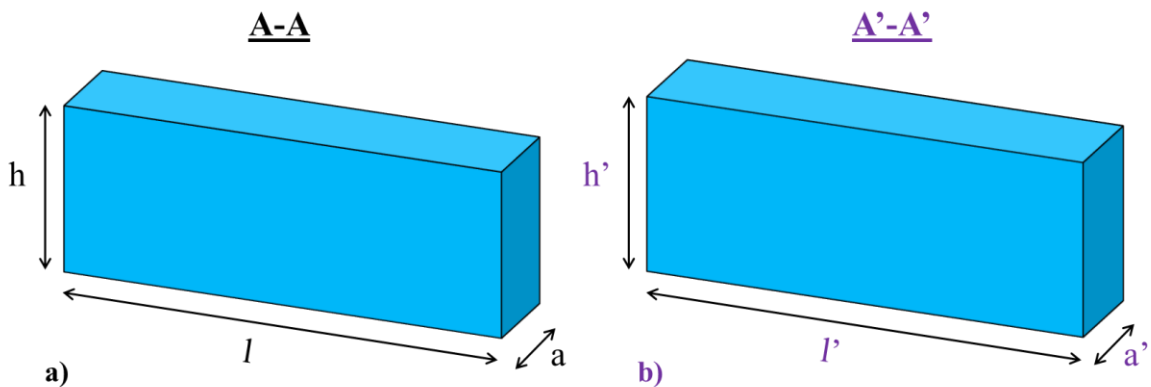


Figure 5-4 : Schéma avec les côtes des parallélépipèdes rectangles a) dans la zone de gap h et b) dans la zone de gap h' représentant les « tranches » de conductance

Les largeurs a et a' de ses deux séries de parallélépipèdes rectangles situés, respectivement, dans les zones de gap h ou h' , se calculent de la manière suivante :

$$a = \frac{r_2 - r_1}{n_c} \quad (\text{Équation 5-23})$$

Et,

$$a' = \frac{r_2' - r_2}{n_c} \quad (\text{Équation 5-24})$$

Ainsi, les longueurs l et l' des parallélépipèdes obtenus dans chaque tranche vont dépendre du pas de division (épaisseur du parallélépipède, a ou a'). Ces longueurs correspondent, respectivement, aux périmètres des cercles de rayons r et r' variables (Cf. Figure 5-3). Elles s'expriment par :

$$r = r_1 + a n_c, \quad r_1 < r \leq r_2 \quad (\text{Équation 5-25})$$

Et,

$$r' = r_2 + a' n_c, \quad r_2 < r' \leq r_2' \quad (\text{Équation 5-26})$$

Où, n_c varie de 1 à n avec n , le nombre de fois que chaque tranche de conductance est divisée. Ce nombre doit être le plus grand possible pour que les parallélépipèdes soient quasiment rectangles ($n = 5000$ dans notre étude).

A partir des équations (Équation 5-25) et (Équation 5-26), les longueurs l et l' se calculent donc par :

$$l = 2\pi(r_1 + a n_c) \quad (\text{Équation 5-27})$$

Et,

$$l' = 2\pi(r_2 + a' n_c) \quad (\text{Équation 5-28})$$

A partir de tous ces paramètres, les conductances C_{r1} , C_{r2} et C_{r2}' peuvent être calculées, en utilisant les formules génériques de la conductance moléculaire d'une ouverture de forme rectangulaire et d'épaisseur connue décrite dans [Capriz et al., 2007], de la manière suivante :

$$C_{r1} = \sqrt{\frac{2 \pi R T}{M}} * r_1 h \quad (\text{Équation 5-29})$$

Et,

$$\frac{1}{C_{r2}} = \sum_{n_c=1}^n \frac{1}{\sqrt{\frac{2 \pi R T}{M}} * \frac{h^2 (2 \pi (r_1 + a n_c))^2}{(h + 2 \pi (r_1 + a n_c)) a} g} \quad (\text{Équation 5-30})$$

Et,

$$\frac{1}{C_{r2}'} = \sum_{n_c=1}^n \frac{1}{\sqrt{\frac{2 \pi R T}{M}} * \frac{h'^2 (2 \pi (r_2 + a' n_c))^2}{(h' + 2 \pi (r_2 + a' n_c)) a'} g} \quad (\text{Équation 5-31})$$

Où, g est un facteur qui dépend du rapport h/l (ou h'/l'), M est la masse molaire moyenne des molécules dégazées, R est la constante des gaz parfaits et T est la température du milieu. Dans notre étude, le facteur g vaut 0,6 (car h/l ou $h'/l' < 0,1$) [Suurmeijer et al., 2000].

Par conséquent, l'association en série de ces trois conductances nous permet de calculer la conductance du gap C_g . Cette association nous donne :

$$C_g = \frac{1}{1/C_{r1} + 1/C_{r2} + 1/C_{r2'}} \quad (\text{Équation 5-32})$$

Etant capable maintenant d'estimer la conductance du gap entre le mimic et wafer, les flux et les pressions de molécules d'hydrocarbure autour du mimic peuvent être alors déterminés. Ces grandeurs permettront, à leur tour, d'estimer le taux de croissance de la contamination à l'intérieur des trous du mimic.

Dans la section suivante, les principaux résultats expérimentaux de tests de contamination des mimics à partir du dégazage des résines e-beam obtenus au cours de cette thèse sont présentés et discutés. Ces résultats expérimentaux sont ensuite comparés aux prédictions du modèle théorique que nous venons d'exposer.

5.3. Evaluation expérimentale de la contamination des mimics

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats expérimentaux obtenus en utilisant une résine à amplification chimique positive et en faisant varier différents paramètres tels que la densité de courant et la pression des molécules d'hydrocarbure autour du mimic. Ces résultats expérimentaux seront ensuite comparés aux prédictions du modèle.

5.3.1. Protocole expérimental

Les tests expérimentaux réalisés ont été effectués en utilisant l'une des résines e-beam à amplification chimique testées en dégazage et le mimic 1. Il s'agit de la résine e-beam EP555 (résine commerciale du fournisseur *JSR Co.*). Elle est utilisée actuellement dans le procédé résine de référence au laboratoire de lithographie CEA-Leti dans lequel j'ai effectué la majeure partie de mes travaux. Selon les résultats du chapitre précédent, cette résine est à base copolymère PHS/Acrylate et contient un générateur d'acide ionique de type triphényl sulfonium.

La résine EP555 a été étalée sur les wafers 100 mm et exposée au faisceau d'électrons avec les mêmes paramètres que ceux adoptés pour l'étude de dégazage au chapitre précédent.

La vitesse de déplacement du wafer en face du mimic requise pour obtenir la dose désirée ($37,5 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) est fonction de la densité de courant et la configuration des trous du mimic. A partir de l'équation (Équation 3-34), qui correspond au design du mimic 1 utilisé pour ces tests, la vitesse de déplacement correspondante est déterminée par :

$$V_{nm} = 1,875 \cdot 10^{-7} \cdot J \quad (\text{Équation 5-33})$$

Où, V_{nm} est la vitesse de déplacement du wafer en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et J est la densité de courant du faisceau d'électrons en $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$.

Dans le but d'accumuler une épaisseur de contamination significative à l'intérieur des trous du mimic dans un temps raisonnable, 15 wafers couverts (sauf indication contraire) de la

résine EP555 ont été exposés pour chaque paramètre à tester (la pression des molécules d'hydrocarbure entre le wafer et le mimic P_2 ou la densité de courant J). La surface rectangulaire exposée par wafer est de $24 \times 97 \text{ mm}^2$ (soit 23 cm^2). Cette surface correspond à la surface du rectangle ayant une largeur de 24 mm inscrit dans un cercle de diamètre 100 mm. Cette largeur de la surface exposée par wafer est limitée par l'axe de déplacement en Y de l'équipement car la déformation maximale du soufflet monté sur la table motorisée permettant de déplacer le wafer est seulement de 24 mm suivant l'axe Y (l'axe perpendiculaire à l'axe de déplacement du wafer). Ce soufflet garantit l'étanchéité du vide dans la chambre au niveau du raccordement de la table de déplacement à cette dernière.

Les tests de contamination ont consisté à faire varier la pression et la densité de courant pour observer leurs impacts sur la croissance de la contamination dans les trous du mimic. Les densités de courant du faisceau d'électrons de 10, 15, 20 et 25 A.m^{-2} ont été utilisées. Cependant, compte tenu de la configuration de notre équipement, il est important de noter que la variation de la densité de courant induit la variation de la pression d'hydrocarbure P_2 lorsque le gap entre le wafer et le mimic ne change pas. Cette configuration est fidèle à celle des équipements réels en cours de développement.

La pression d'hydrocarbure P_2 , dépendant uniquement de la conductance entre le mimic et le wafer, c'est-à-dire du gap h , lorsque la densité de courant et tous les autres paramètres de l'équation (Équation 5-16) sont constants, a été variée de $1,4 \cdot 10^{-4}$ à $9,3 \cdot 10^{-4}$ Pa. Expérimentalement, les gaps h de 200, 400 et 650 μm ont été utilisés pour correspondre à trois pressions d'hydrocarbure différentes.

Pour chaque test de contamination, la durée totale d'insolation dépend de la densité de courant et du nombre de wafers exposés, pour une dose d'insolation et une configuration du mimic données. Elle est comprise entre 6 à 10 heures dans notre étude pour 15 wafers exposés.

Après avoir introduit un mimic propre et avant de commencer un test de contamination, la chambre est étuvée à $110 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant au moins une nuit et pompée jusqu'à atteindre la pression limite d'environ $3 \cdot 10^{-7}$ Pa permise par le système de pompage. Un tel niveau de pression est nécessaire pour minimiser l'impact du bruit de la chambre sur nos expériences. La densité de courant du faisceau d'électrons est ensuite fixée en utilisant le collecteur de Faraday. Les quinze (15) wafers couverts de la résine EP555 sont alors exposés. Ensuite, le mimic contaminé est alors retiré de la chambre de tests afin de caractériser la couche de contamination déposée dans les trous et en surface de ce dernier.

En effet, l'analyse XPS a été réalisée sur la surface contaminée du mimic pour déterminer la composition élémentaire de la couche de contamination formée. Cette analyse a été effectuée sur l'équipement d'analyse *Theta 300*, de marque *Thermo Fisher Scientific*TM utilisant une source monochromatique *Al K α* . Sa taille de spot est de l'ordre de 100 μm .

La caractérisation morphologique du profil de la couche de contamination a été réalisée en utilisant la microscopie électronique à balayage. En raison de la configuration membranaire des mimics, il nous a fallu utiliser le faisceau d'ions focalisés (FIB) pour cliver correctement ces derniers, le long d'une rangée de trous. De la sorte, nous avons pu observer et mesurer l'épaisseur des dépôts carbonés à l'intérieur des trous des mimics en fonction de différents paramètres expérimentaux. L'équipement FIB-SEM *Helios450s NanoLab*TM *DualBeam*TM de marque FEI a été utilisé pour cette caractérisation.

Les résultats obtenus sont présentés dans la section 5.3.2 suivante.

5.3.2. Résultats de tests de contamination

5.3.2.1. Composition élémentaire de la couche de contamination

Des études précédentes [Chang et al., 2013; Kurt et al., 2002] ont montré que la couche de contamination est principalement constituée de carbone (à plus de 90 %), quelle que soit la molécule d'hydrocarbure initialement adsorbée à la surface des optiques. Nous avons donc voulu vérifier cette conclusion en déterminant la composition élémentaire de la couche de contamination formée en surface des mimics à partir des molécules d'hydrocarbure dégazées de la résine EP555.

Avant de subir la séquence de contamination décrite dans le paragraphe précédent, le mimic vierge est analysé par XPS et sa composition chimique en surface est prise comme référence. Après une durée totale de 9,35 heures d'insolation de la résine EP555 (15 wafers) à travers le mimic, à la dose de $37,5 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ et en utilisant un gap de $200 \mu\text{m}$ entre le wafer et le mimic, le même mimic est sorti de la chambre et sa surface est analysée par XPS. Les spectres expérimentaux bruts et les pourcentages des éléments chimiques détectés sont présentés sur la Figure 5-5.

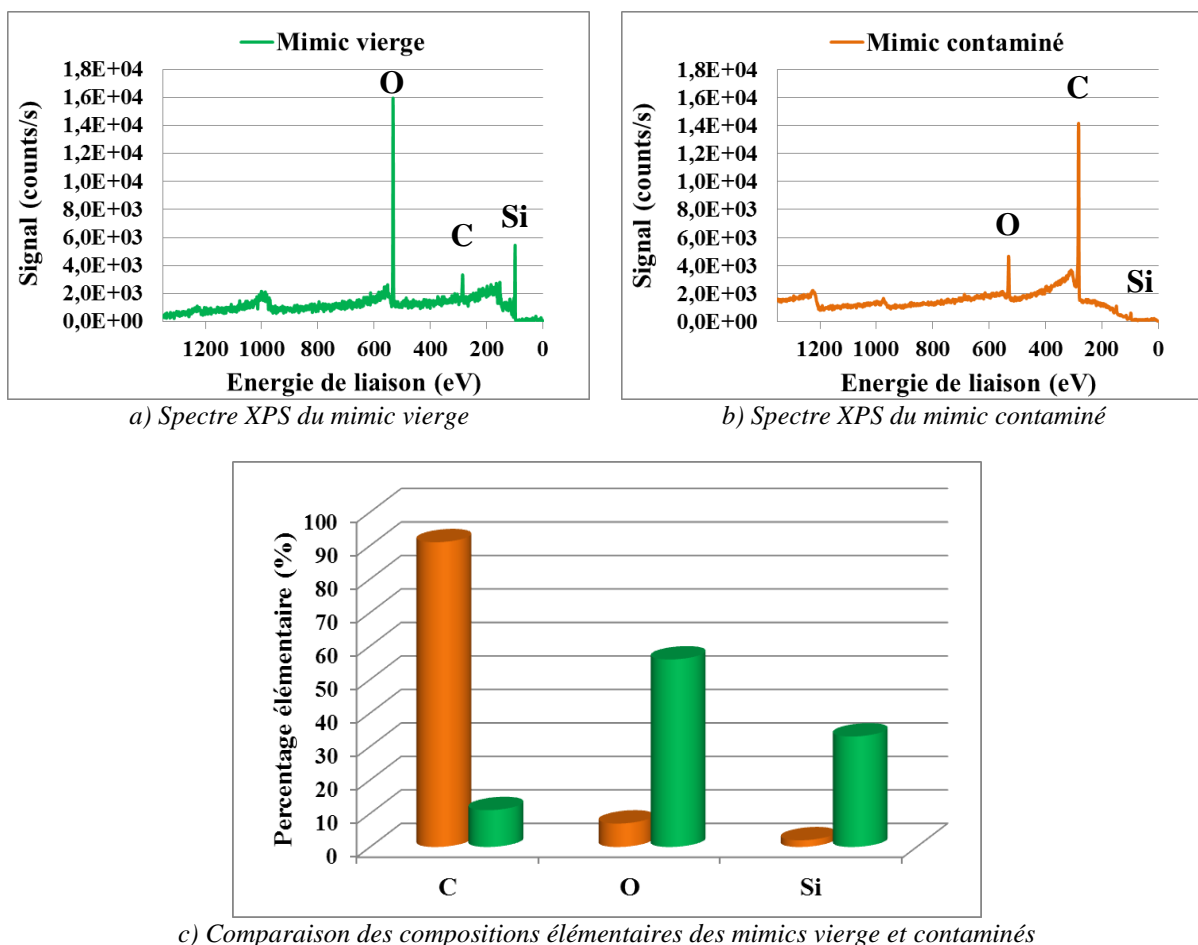


Figure 5-5 : Analyse par XPS de surface de mimic contaminé (en ocre jaune) et vierge (en vert)

La surface du mimic vierge est composée de 56% d'atomes d'oxygène, 33% d'atomes de silicium et seulement 11% d'atomes de carbone. Les pourcentages élevés d'oxygène et de silicium relatent la présence de l'oxyde natif en surface du mimic. Et les 11% d'atomes de carbone proviennent probablement de l'adsorption de la contamination carbonée résiduelle ambiante en surface de cet oxyde de silicium natif.

L'analyse de la surface du mimic contaminé révèle que celle-ci est composée d'environ 91% d'atomes de carbone (C), 7% d'atomes d'oxygène (O) et 2% d'atomes de silicium (Si) (Cf. Figure 5-5-c). Nos résultats expérimentaux sont en parfait accord avec ceux déjà cités précédemment.

5.3.2.2. Taux de croissance du film de contamination

Les tests de croissance du film de contamination en fonction de la densité de courant et la pression des molécules dégazées ont été effectués en utilisant la résine de référence EP555 et le mimic 1 (avec 10*10 trous de 16 μm de diamètre et 100 μm d'épaisseur de membrane) comme décrit dans la section 5.3.1.

Les valeurs des paramètres opératoires sont rappelées dans les tables de la Figure 5-6 où les pressions P_1 et P_2 sont calculées à partir du taux de dégazage électronique de la résine EP555 ($2,32 \text{ molécules.électron}^{-1}$).

$J \text{ (A.m}^{-2}\text{)}$	$V_{nm} \text{ (mm.s}^{-1}\text{)}$	$t_{expo} / \text{wafer (h)}$
10	1,9	1,21
15	2,8	0,82
20	3,7	0,62
25	4,7	0,49

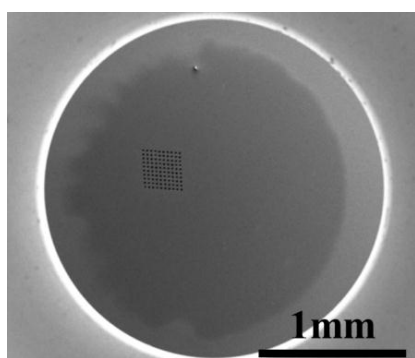
a) Pour $h = 200 \mu\text{m}$ et $D = 37,5 \mu\text{C.cm}^{-2}$

$h \text{ (}\mu\text{m)}$	$P_2 \text{ (mbar)}$	$P_1 \text{ (mbar)}$
200	$9,3 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-8}$
400	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$
650	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$

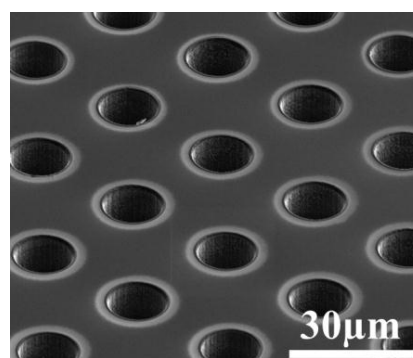
b) Pour $J = 20 \text{ A.m}^{-2}$ et $D = 37,5 \mu\text{C.cm}^{-2}$

Figure 5-6 : Valeurs des paramètres opératoires utilisées pour les tests de croissance de contamination en fonction de a) la densité de courant et de b) la pression calculée des molécules d'hydrocarbure autour du mimic

Après l'exposition de 15 wafers dans les conditions identiques, le mimic contaminé est clivé et observé en utilisant le FIB-SEM où chaque trou du mimic peut être exploré individuellement. Les images de la Figure 5-7 présentent des résultats typiques d'observation en SEM de de mimic contaminé.



a) Vue générale de la matrice des trous du mimic 1 observée sur sa face exposée aux électrons après un test de contamination



b) Vue de près des trous du mimic 1 sur sa face exposée au faisceau d'électrons après un test de contamination

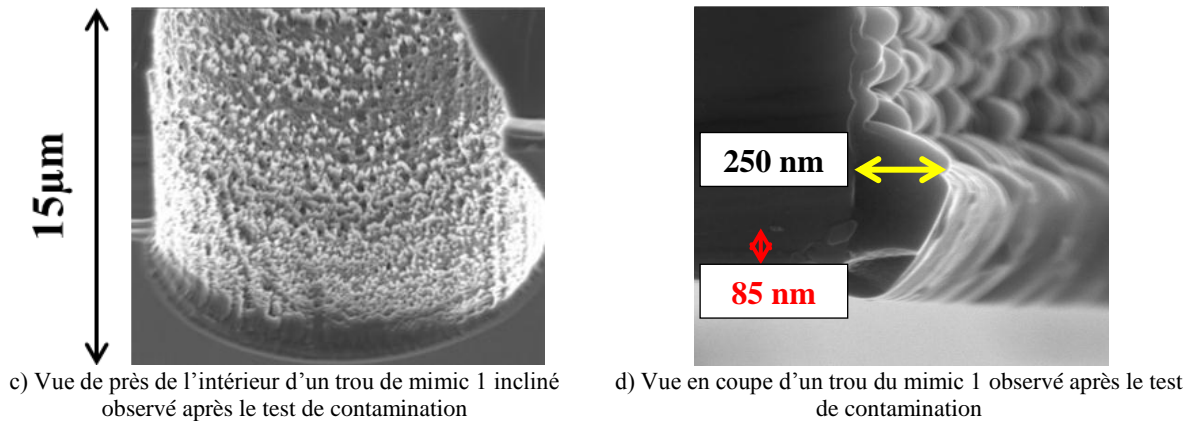


Figure 5-7 : Différentes vues SEM de la couche de contamination formée en surface et à l'intérieur des trous du mimic 1 contaminé.

Toutes les observations SEM des mimics contaminés (Cf. Figure 5-7-d) montrent que la croissance radiale du film de contamination à l'intérieur des trous (quelques centaines de nanomètres au-dessus de la surface du mimic insolée) est plus rapide que celle qui survient en surface de ces derniers.

On a observé qu'en utilisant, par exemple une densité de courant de 20 A.m^{-2} et un gap h de $200 \text{ }\mu\text{m}$, les taux de croissance de la couche de contamination carbonée à l'intérieur et en surface des trous sont respectivement de 27 et 9 nm.h^{-1} . Ces taux de croissance correspondent aux épaisseurs accumulées de film de contamination de 250 nm (radial) et 85 nm (surface) pendant une durée d'exposition totale de $9,35 \text{ h}$.

L'extrapolation de ces résultats, pour des durées d'exposition prolongées, souligne bien l'impact nocif de cette contamination, notamment dans sa composante radiale, sur la dégradation des mimics ; et par conséquent, sur les caractéristiques d'écriture de l'équipement multifaisceaux. En effet, cette couche de contamination radiale peut diminuer la transmission des optiques électroniques et réduire ainsi le courant d'émission. Elle peut aussi perturber l'angle d'écriture en raison de l'accumulation de charge et la création éventuelle d'un potentiel parasite autour de ces dépôts.

Nous observons aussi qu'en surface des mimics, la contamination détectée autour des trous est plus importante qu'ailleurs sur la surface comme illustré par la présence des anneaux blancs autour des trous (Cf. Figure 5-7-b). Cela s'explique probablement par la disponibilité, à ces endroits, d'un grand nombre d'électrons secondaires (avec une faible énergie $\sim 10 \text{ eV}$) émis par le silicium bombardé par le faisceau d'électrons incidents.

Les molécules dégazées de la résine se déplacent à travers les trous du mimic et sont adsorbées en surface de ces derniers, où elles sont dissociées par des électrons secondaires. Et, selon l'encombrement autour du mimic installé dans la chambre, la conductance calculée entre le mimic et le wafer pour le gap de $200 \text{ }\mu\text{m}$ est faible ($\sim 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ L.s}^{-1}$). Par conséquent, la pression des molécules d'hydrocarbure dégazées à l'intérieur des trous est plus grande que celle caractéristique de la surface conduisant ainsi à une croissance plus rapide dans les trous qu'en surface du mimic.

Des observations similaires ont été faites lorsque la densité de courant a été variée. Les taux de croissance Γ maximum, mesurés, à l'intérieur et en surface des trous, en fonction de la densité de courant du faisceau d'électrons incidents sont présentés sur la Figure 5-8.

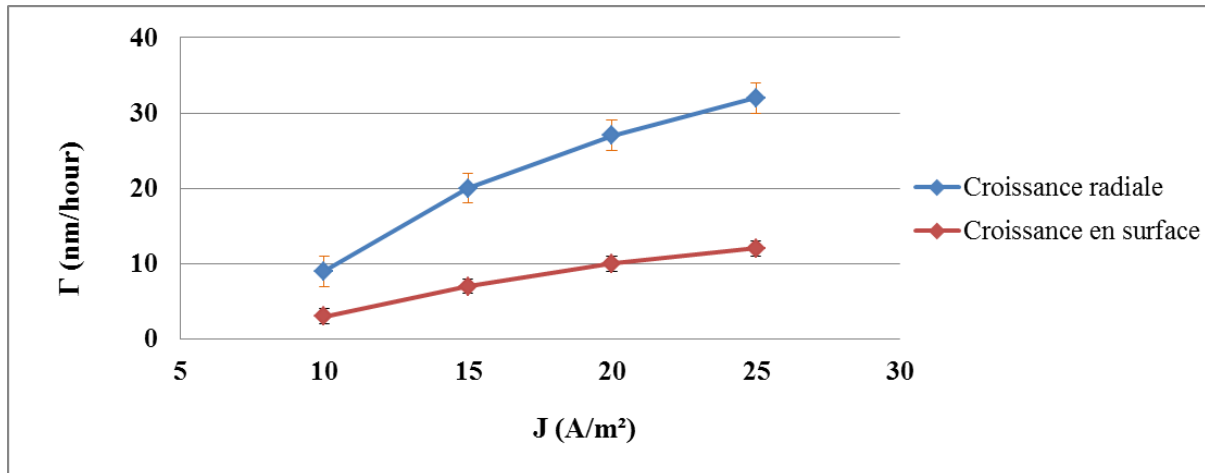


Figure 5-8 : Taux de croissance de la couche de contamination à l'intérieur et en surface des trous en fonction de la densité de courant, en utilisant la résine EP555 avec une dose d'exposition de $37,5 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, extraite de [Mebiene-Engohang et al., 2014]

Les résultats de la figure ci-dessus nous montrent que le taux de croissance du film de contamination augmente avec la densité de courant dans la gamme testée. Cependant, cette variation de densité induit aussi une variation de la pression partielle de molécules d'hydrocarbure autour du mimic car la conductance entre le mimic et le wafer est fixée par le gap qui existe entre ces derniers. Ce gap reste constant au cours des expériences de la variation de densité de courant. Par conséquent, l'impact de la variation de la densité de courant sur le taux de croissance est l'effet combiné de ces deux paramètres.

Dans le but de dissocier l'impact de ces deux paramètres et d'observer l'effet de la pression des molécules d'hydrocarbure sur la contamination des optiques électroniques, des tests supplémentaires ont été effectués. Les résultats résumés dans la Figure 5-9 montrent une évolution presque linéaire du taux de croissance radiale dans la gamme de pressions testées.

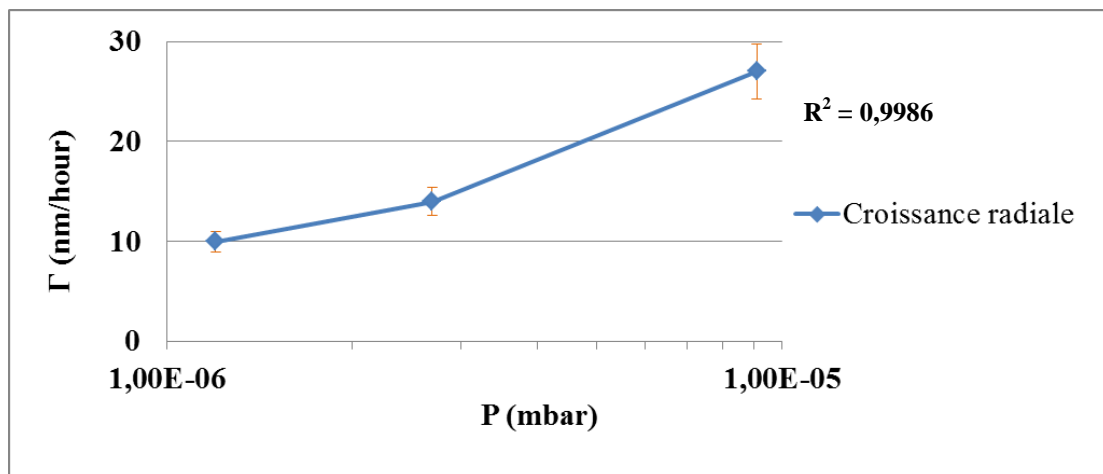


Figure 5-9 : Taux de croissance de la couche de contamination à l'intérieur des trous en fonction de la pression des molécules d'hydrocarbure. R est le coefficient de régression d'une droite

Les résultats expérimentaux montrent que le taux de croissance augmente avec la pression et la densité de courant. Cela signifie que la croissance de la contamination survient dans le régime des précurseurs (molécules contaminantes) limitants lorsque c'est la pression qui varie ou dans le régime des électrons limitants lorsque c'est la densité qui varie, comme proposé par [Tarrío et al., 2013].

Dans la suite de ces analyses, nous allons comparer les taux de croissance expérimentaux ainsi obtenus avec les prédictions du modèle. Pour cela, nous considérons que les molécules hydrocarbonées dégazées possèdent les caractéristiques physicochimiques du tétradécane.

La molécule de tétradécane ($C_{14}H_{30}$) est choisie d'une part, pour son nombre de carbone qui est proche de celui de la principale molécule dégazée avec un nombre d'atomes de carbone élevé (diphényle sulfide, $C_{12}H_8Si$). D'autre part, ses caractéristiques physicochimiques peuvent être déterminées à partir de celles de du carbone élémentaire sachant que les analyses XPS ont révélé que la couche de contamination est composée de plus de 91% de ce dernier.

Ainsi, les paramètres retenus pour la modélisation du taux de contamination sont listés dans le tableau de la Figure 5-10.

<i>Paramètre du modèle</i>	<i>Valeur</i>	<i>Unité</i>	<i>Signification</i>
α	1	-	Coefficient d'adsorption. Il vaut 1 car la désorption est négligée
N_A	$6,02.10^{23}$	mol^{-1}	Nombre d'Avogadro
M	198	$g.mol^{-1}$	Masse molaire du tétradécane
R	8,31	$J.mol^{-1}.K^{-1}$	Constante des gaz parfaits
T	303	K	Température
v	$1,23.10^{-28}$	m^3	Volume moyen d'une molécule de tétradécane (déterminé sur 14 atomes de carbone)
σ	$2,8.10^{-21}$	m^2	Section efficace de liaison
A	$1,67.10^{-17}$	m^2	Surface moyenne occupée par une molécule de tétradécane
q_e	$1,602.10^{-19}$	C	Charge électrique d'un électron
k	2,9	-	Coefficient expérimental correspondant au régime de pressions dans lequel se produit le processus de croissance du film de contamination
Q	2,32	$molécules.electron^{-1}$	Taux de dégazage électronique de la résine EP555 mesuré expérimentalement

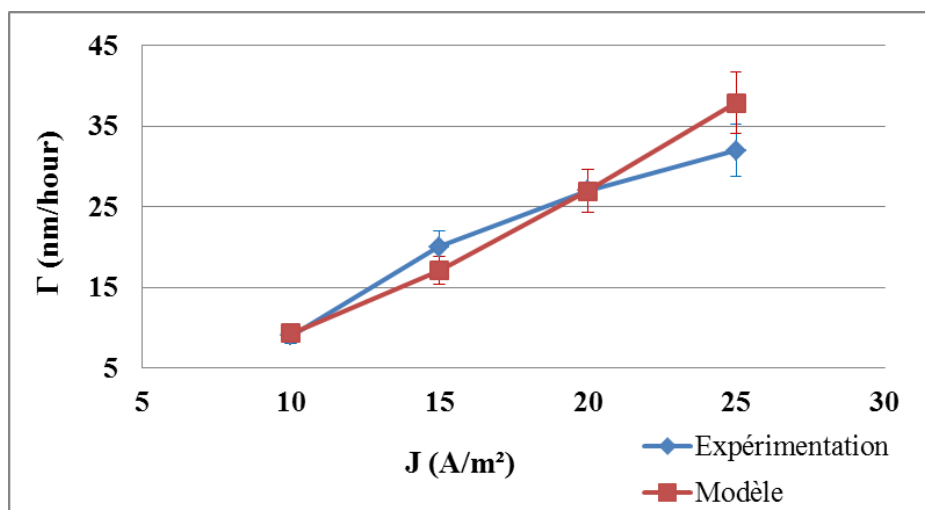
Figure 5-10 : Paramètres utilisés dans le modèle pour le calcul des taux de croissance

Les sept configurations expérimentales testées précédemment, correspondant à l'utilisation de 4 densités de courant différentes et 3 pressions) sont utilisés pour calculer les taux de croissance théoriques de la couche de contamination à l'intérieur des trous. Le graphique de la figure ci-dessous compare les taux de croissance expérimentaux à ceux du modèle calculés à partir de l'équation (Équation 5-6) et les paramètres de la Figure 5-10.

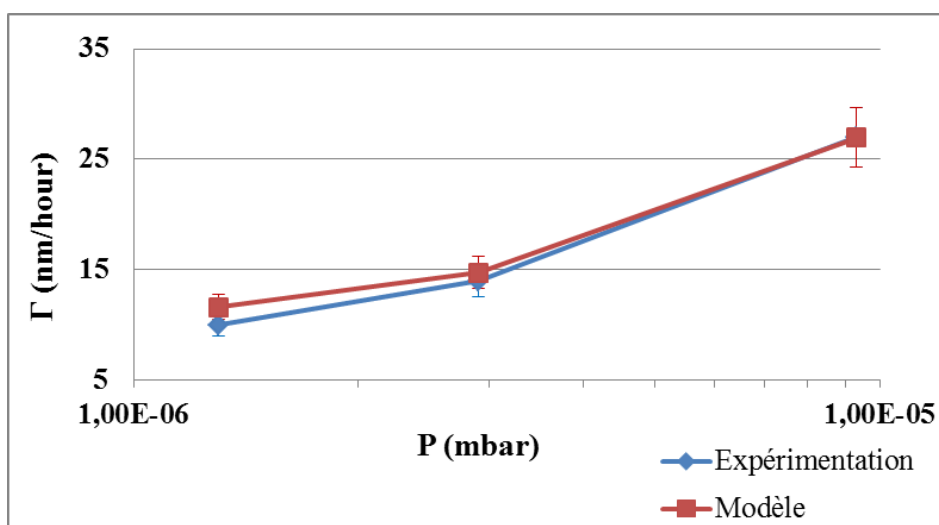
Nous remarquons une bonne concordance, à un niveau de tolérance de 10%, entre les résultats expérimentaux et ceux prédits par le modèle (Cf. Figure 5-11 ci-après). Les écarts les plus importants étant rencontrés dans le cas des faibles pressions et de forte densité de

courant. Ces écarts peuvent provenir soit d'une erreur d'expérimentation, soit d'une imprécision du modèle proposé.

Afin d'explorer ces deux pistes, d'autres tests expérimentaux impliquant d'autres résines et/ou d'autres configuration de mimic ont donc été réalisés. Nous allons les exposer dans le paragraphe suivant et analyser leur adéquation avec le modèle proposé.



a) Taux de croissance en fonction de la densité de courant du faisceau d'électrons incident



b) Taux de croissance en fonction de la pression

Figure 5-11 : Comparaison des taux de croissance de la couche de contamination radiale (à l'intérieur des trous du mimic 1) expérimentaux (courbes bleues) et modélisés (courbes rouges) en fonction a) de la densité de courant et b) de la pression des contaminants

5.3.3. Vérification de la robustesse du modèle

5.3.3.1. Expériences supplémentaires

Un deuxième mimic a donc été réalisé et utilisé. Il comporte 5*20 trous de diamètre 16 μm et réalisés dans une membrane de 17 μm d'épaisseur. Les deux résines à amplification chimique EP149 et 338RA et le « topcoat » testés en dégazage ont été utilisées. Les

paramètres d'étalement et d'expositions de toutes ces résines sont les mêmes que ceux utilisés dans le chapitre 4. Les résines EP149, 338RA et EP555 sont étalées avec une épaisseur de 37 nm et exposées respectivement à $27,5 \mu\text{C.cm}^{-2}$, $32,5 \mu\text{C.cm}^{-2}$ et $37,5 \mu\text{C.cm}^{-2}$. Le « topcoat » NOB002 est testé avec une épaisseur de 10 nm. Pour chacune des résines concernées, avec ou sans topcoat, quinze plaques ont été successivement exposées avant d'étudier la contamination induite au niveau du mimic.

Le protocole expérimental et les conditions opératoires sont les mêmes que ceux décrits dans la section 5.3.1. Cependant, la densité de courant du faisceau d'électrons et le gap entre le wafer et le mimic sont fixes et valent 20 A.m^{-2} et $200 \mu\text{m}$ (soit une conductance du gap de $2,5.10^{-2} \text{ L.s}^{-1}$), respectivement.

Enfin, la dose d'exposition est contrôlée par la vitesse de déplacement du wafer pour une densité de courant et un mimic donnés. Les résines EP149 et 338RA ayant des doses d'exposition différentes à celle de la résine EP555, les vitesses de déplacement de la table ont été adaptées afin d'obtenir la dose ciblée.

Les paramètres expérimentaux utilisés sont résumés dans la table de la Figure 5-12 ci-dessous.

Configu- ration #	Paramètres testés	Dose d'exposition ($\mu\text{C.cm}^{-2}$)	Vitesse de déplacement (mm.s^{-1})	Taux de dégazage électronique Q (<i>molécules/electron</i>)	Epaisseur résine + topcoat (nm)
1	EP555 + NOB002, mimic 1	37,5	3,7	1,48	37 + 10
2	EP555, mimic 2	37,5	3,7	2,32	37 + 10
3	EP555 + NOB002, mimic 2	37,5	3,7	1,48	37 + 10
4	EP149, mimic 2	27,5	2,5	3,16	37 + 10
5	EP149 + NOB002, mimic 2	27,5	2,5	1,80	37 + 10
6	338RA, mimic 2	32,5	2,1	1,78	37 + 10
7	338RA + NOB002, mimic 2	32,5	2,1	0,97	37 + 10

Figure 5-12 : Table des paramètres expérimentaux utilisés pour les tests de vérification de la robustesse du modèle analytique relative à la contamination des mimics

Configura- tion #	Paramètres testés	Taux de croissance expérimental Γ_{exp} (nm.h^{-1})	Taux de croissance du modèle Γ_{mod} (nm.h^{-1})	Rapport $\Gamma_{exp} / \Gamma_{mod}$
1	EP555 + NOB002, mimic 1	8	20	0,4
2	EP555, mimic 2	43	26	1,6
3	EP555 + NOB002, mimic 2	10	20	0,5
4	EP149, mimic 2	29	32	0,9
5	EP149 + NOB002, mimic 2	9	23	0,4
6	338RA, mimic 2	16	23	0,7
7	338RA + NOB002, mimic 2	8	17	0,5

Figure 5-13 : Table des résultats expérimentaux et du modèle des taux de croissance de la couche de contamination obtenus pour chaque configuration testée

La table de la Figure 5-13 récapitule les taux de croissance expérimentaux et ceux prédits par le modèle pour les sept configurations décrites dans le tableau de la Figure 5-12. Les paramètres physicochimiques utilisés pour la modélisation du taux de contamination dans ces expériences supplémentaires sont encore ceux du tétradécane présentés dans le tableau de la Figure 5-10.

Ces résultats sont graphiquement comparés sur la Figure 5-14 ci-après.

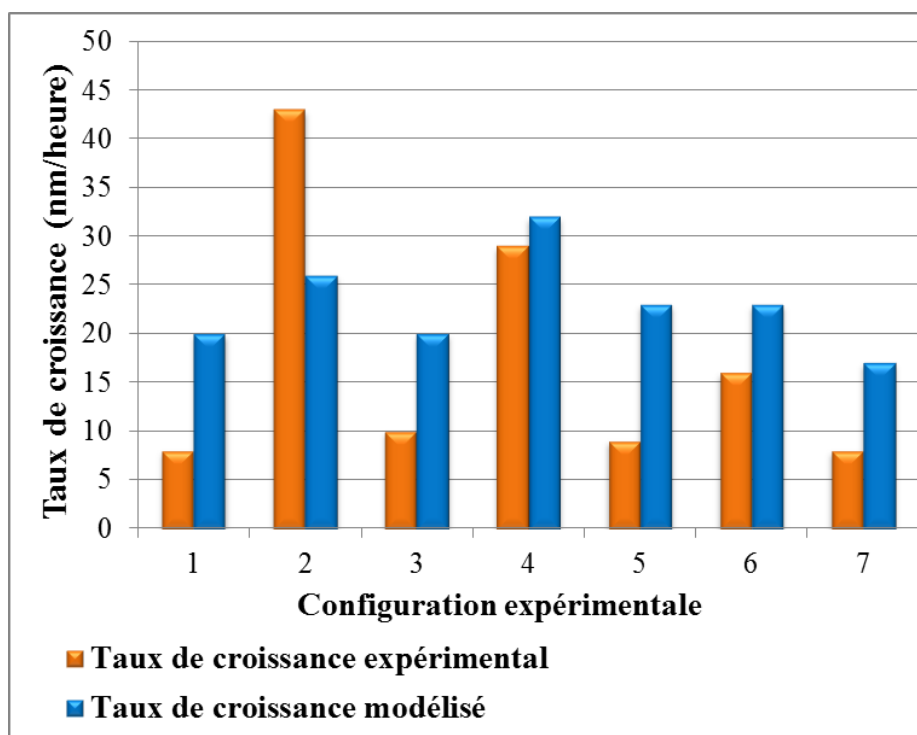


Figure 5-14 : Comparaison des résultats expérimentaux et des prédictions du modèle sur la cinétique de croissance de la couche de contamination carbonée obtenus pour l'évaluation de la robustesse du modèle. Les valeurs des taux de croissance expérimentaux et modélisés sont comparées pour les sept configurations expérimentales

5.3.3.2. Discussion

A partir des résultats présentés ci-dessus, on peut remarquer que les prédictions du modèle ne sont pas tout à fait en accord avec les résultats expérimentaux obtenus. Pour la première configuration, où la résine EP555 est recouverte du « topcoat » par exemple, le rapport entre taux de croissance expérimental et celui prédit par le modèle, est d'environ 0,4. Cette tendance de surestimation par le modèle se retrouve également confirmée lorsque le « topcoat » est utilisé peu importe le type de résines ou de géométries du mimic (configurations 3, 5 et 7). Nous observons que le modèle surestime également le taux de croissance lorsque nous testons des formulations de résine différentes (configuration 4 et 6).

Cependant, le modèle sous-estime le taux de croissance de la couche de contamination dans un seul cas de figure correspondant à l'utilisation de la résine EP555 avec le mimic 2 (épaisseur des trous plus faible comparée au mimic 1). En effet, le taux de croissance expérimental mesuré est de 43 nm.h⁻¹ tandis que le modèle prédit 26 nm.h⁻¹ pour les mêmes paramètres.

Ces résultats montrent que la cinétique de croissance de la couche de contamination ne dépend pas du taux de dégazage électronique total mais du taux de dégazage des molécules fortement contaminantes telles que les molécules issues du dégazage du PAG et de certains groupements protecteurs. Aussi, la configuration du mimic (forme de la surface à contaminer) joue un rôle dans le processus de croissance de la couche de contamination. On constate que plus l'épaisseur des trous est fine, plus la cinétique de croissance est élevée. Cela peut être expliqué par le fait que les phénomènes de diffusion et de désorption de molécules adsorbées en surface des mimics ne sont plus négligeables lorsque l'épaisseur des trous du mimic diminue. Par ailleurs, la diminution de l'épaisseur des trous se traduit pratiquement par l'augmentation du nombre d'électrons secondaires par unité de surface. Or, on sait que ce sont ces derniers, avec une faible énergie (~10 eV), qui participent principalement à la croissance de la couche de contamination [Hollenshead et al., 2006].

Donc, pour que le modèle analytique soit robuste, il faut qu'il ne prenne en compte que le taux de dégazage des molécules à fort pouvoir contaminant et le flux d'électrons qui contribuent significativement à la croissance de la couche carbonée. Il est donc nécessaire de modéliser, avec notre configuration expérimentale, l'émission d'électrons secondaires qui participent au développement de la couche carbonée. La prise en compte, dans le modèle analytique, des phénomènes de diffusion et de désorption des espèces adsorbées en surface du mimic s'avère tout aussi indispensable afin d'avoir une meilleure estimation du taux de croissance.

Sachant que la contamination est intimement liée au dégazage des résines lors de leur insolation, nous allons donc chercher à établir, dans le sous-chapitre 5.4, le lien entre le taux de dégazage électronique et le taux de croissance de la couche de contamination induite pour chaque résine e-beam testée.

5.4. Lien entre le dégazage et la contamination induite

Dans le chapitre 3, nous avons comparé les taux de dégazage électroniques de trois (3) résines à amplification chimique (EP555, EP149 et 338RA) et une (1) résine non amplifiée, mesurés à l'aide de la QMS.

Les analyses TD-GC-MS effectuées sur ces résines ont permis d'identifier les principales molécules dégazées pendant l'étape d'insolation et leur origine. Les résultats de ces analyses nous ont permis de conclure que le PAG et le groupement protecteur du polymère de la résine, aussi appelé groupement partant (en anglais, *leaving group* « LG »), sont des principaux contributeurs du dégazage de la résine. Des traces de solvant ont aussi été détectées.

Pour chaque résine testée, les résultats de cinétique de croissance de la couche de contamination induite sur le mimic, sous l'effet du bombardement électronique, sont présentés sur la Figure 5-15 ci-après. Ces résultats sont liés aux taux de dégazage électronique des résines. Ce dernier est découpé en trois groupes contributeurs : PAG, LG et additifs (solvant, quencher, etc.).

Nous pouvons remarquer sur l'histogramme de la Figure 5-15 que le taux de croissance de la résine EP555 est plus élevée (43 nm.h^{-1}) que celui des résines EP149 (29 nm.h^{-1}) et 338RA (16 nm.h^{-1}). Cependant, la résine qui présente le taux de dégazage le plus élevé n'est pas la résine EP555 ($2,32 \text{ molécules.électron}^{-1}$) mais la résine EP149 ($3,16 \text{ molécules.électron}^{-1}$).

On constate à travers ce résultat que les résines ayant le taux de dégazage le plus élevé ne contaminent pas nécessairement le plus. Donc, la cinétique de croissance ne dépend pas uniquement de la quantité de molécules dégazées mais fortement de la nature des molécules dégazées.

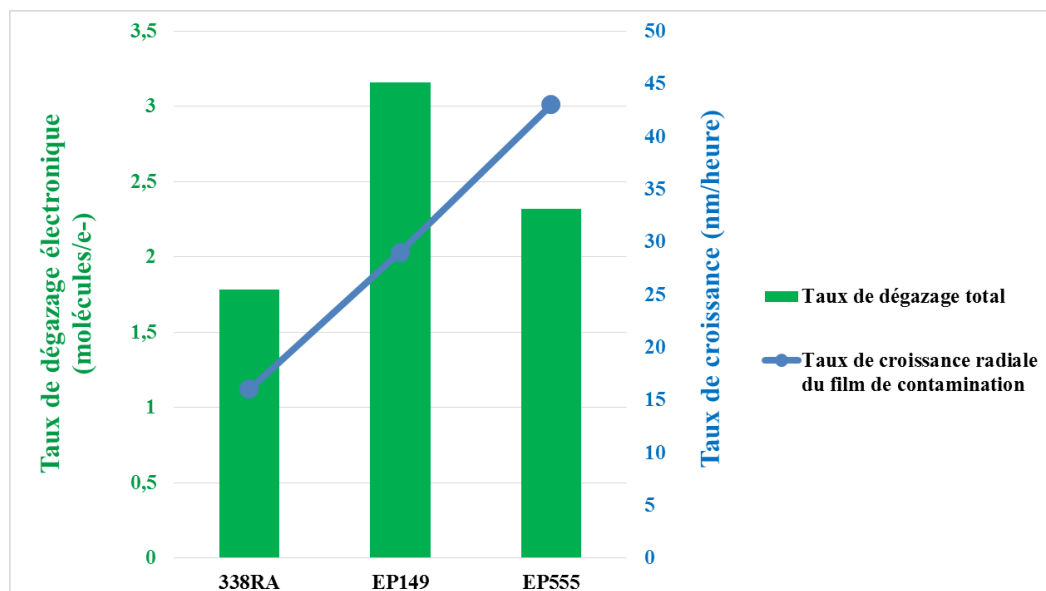


Figure 5-15 : Comparaison des taux de dégazage totaux et des taux de croissance radiale du film de contamination expérimentaux pour les résines EP555, EP149 et 338RA testées en dégazage et contamination

En effet, on observe que le taux de croissance suit bien, au premier ordre, la tendance du taux de dégazage des molécules phénylées (molécules à base de benzène) issues du PAG et/ou du groupement partant (Cf. Figure 5-16).

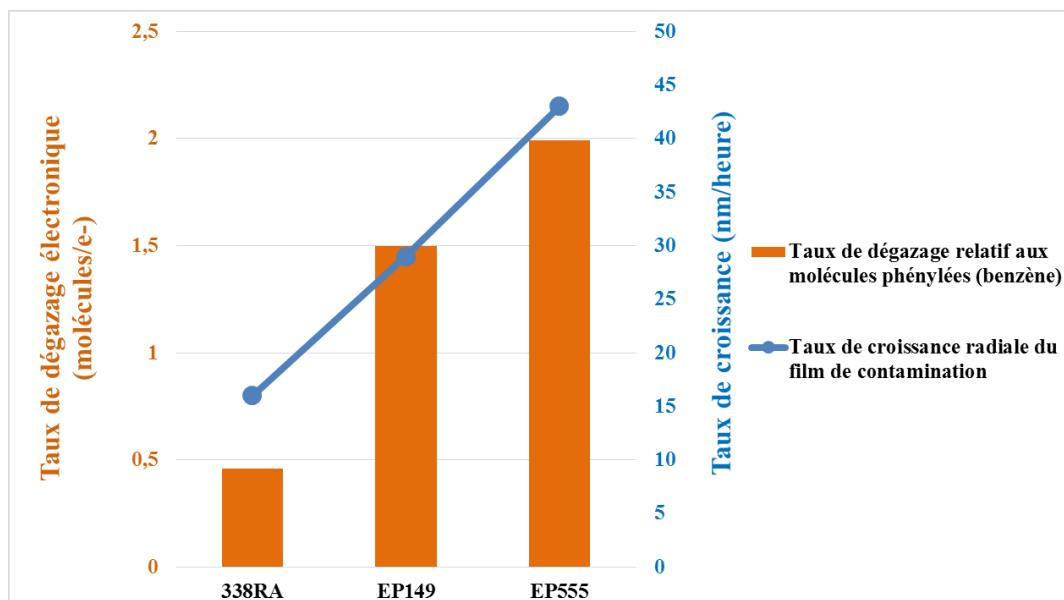


Figure 5-16 : Comparaison des taux de dégazage relatifs aux molécules phénylées (à base de benzène) et des taux de croissance radiale du film de contamination expérimentaux pour les résines EP555, EP149 et 338RA testées en dégazage et contamination

Le taux de dégazage du PAG de la résine de référence EP555 (1,66 molécules.électron⁻¹) est plus élevée que celui des résines EP149 (1,5 molécules.électron⁻¹) et 338RA (0,46 molécules.électron⁻¹). Par conséquent, la cinétique de croissance de la couche de

contamination carbonée obtenue pour la résine EP555 est plus élevée que celles obtenues pour les résines 338RA et EP149, malgré les formulations similaires (résines à amplification chimique) de ces trois résines. En plus, le groupement partant de la résine EP555 (2-cyclohexenyl benzène), avec un taux de dégazage de $0,33 \text{ molécules.électron}^{-1}$, est composé d'un benzène. Celui-ci contribue donc fortement aussi à la croissance de la couche de contamination.

La même observation est faite lorsque nous utilisons le « topcoat » au-dessus de chaque résine e-beam testée. Cependant, dans nos conditions expérimentales (résines à amplification chimique, densité de courant de 20 A.m^{-2} , mimic 2 et gap de $200 \mu\text{m}$), nous observons que le taux de croissance mesurée est significativement diminuée jusqu'à environ 9 nm.h^{-1} lorsque le topcoat est utilisé. Ce taux de croissance est quasiment constant quel que soit la résine testée (Cf. Figure 5-17).

Le film de topcoat joue le rôle d'un filtre au-dessus du film de résine. Les molécules issues de la décomposition de la résine lors de l'exposition doivent être retenues par ce dernier pour réduire leur dégazage et ainsi limiter le taux de croissance de la couche de contamination. Le film de topcoat est donc une barrière de diffusion aux molécules contaminantes de grande taille et de propriétés polaires similaires ; il permet ainsi de minimiser la cinétique de croissance de la couche de contamination. Néanmoins, les molécules de faible poids moléculaire (peu contaminantes) vont pouvoir diffuser, avec un taux de dégazage constant, à travers le film de topcoat et « assurer » ce taux de croissance constant observé.

En somme, l'efficacité d'un film de topcoat se mesure par sa capacité à limiter la diffusion des molécules contaminantes afin de réduire leur dégazage et la contamination induite.

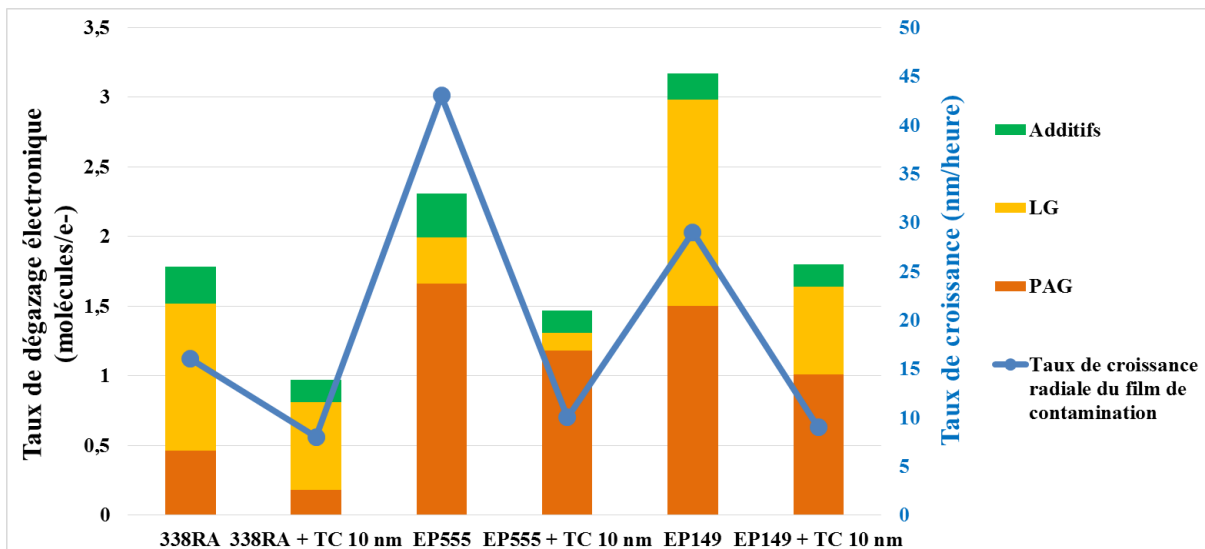


Figure 5-17 : Diminution des taux de dégazage et de croissance lorsqu'une épaisseur de topcoat de 10 nm est utilisée au-dessus des résines à amplifications chimiques testées en dégazage et contamination

Nous pouvons donc conclure que les molécules dégazées composées de benzènes sont les plus gros contributeurs dans le processus de croissance de la couche de contamination. Plus la résine va dégazer des molécules phénylées, plus celles-ci vont contaminer les optiques électroniques sous bombardement électronique. Pour neutraliser la contamination induite par le dégazage d'une résine, il est impératif de réduire fortement le taux de dégazage des molécules phénylées. Les fabricants de résine devraient donc favoriser le développement des

composés de PAG et de LG non phénylés au détriment des composés actuels à base de benzène.

5.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons évalué un modèle analytique permettant de prédire le taux de croissance du film de contamination à l'intérieur des trous des optiques électroniques. Les formalismes de calculs de conductance et de pression développés au cours de cette étude sont aussi présentés.

A l'aide du banc de tests développé, nous avons expérimentalement mesuré les taux de croissance en fonction de différents paramètres : pression des molécules contaminantes, densité de courant du faisceau d'électrons incident, utilisation d'un polymère au-dessus de la résine (topcoat) pour diminuer la contamination, formulation des résines et configuration de mimic (mimic 1 et mimic 2). Les résultats expérimentaux montrent que l'utilisation d'un « topcoat » permet de réduire efficacement la contamination des mimics. Cette contamination est fortement liée au dégazage des composés phénylés issus du dégazage du PAG et éventuellement du groupement protecteur pendant l'insolation.

Les analyses XPS de la couche de contamination ont montré que la couche de contamination est composée de plus de 91% d'atomes de carbone. Sa cinétique de croissance dépend de la pression et de la densité de courant. Elle augmente quand la pression ou la densité de courant augmente jusqu'à atteindre une valeur limite qui correspond à un régime de croissance donné (électrons limitant ou précurseurs limitant).

La comparaison des prédictions du modèle avec les résultats expérimentaux obtenus en faisant varier différents paramètres montre que les hypothèses formulées dans le modèle en limitent la validité dans certaines conditions. Les résultats expérimentaux de taux de croissance obtenus en testant le mimic 2, ou en utilisant le « topcoat » au-dessus de la résine, ou encore en testant d'autres formulations de résine sont très différents des prédictions du modèle. En effet, dans le processus de croissance du film de contamination, le modèle ne prend en compte qu'une seule masse, correspondant à un seul type de molécules contaminantes. Aussi, les éventuels phénomènes de diffusion et de désorption des molécules adsorbées en surface des mimics sont négligés. Les pistes d'optimisation du modèle peuvent être donc, non seulement de prendre en compte ces phénomènes de désorption et de diffusion en surface des mimics, mais aussi de considérer le flux d'électrons secondaires (plus gros contributeurs), au lieu du flux d'électrons incidents, dans le calcul théorique du taux de croissance.

5.6. Références

- [Bird et al., 2007] R.B. Bird, W.E. Stewart et E.N. Lightfoot, "Transport Phenomena". *John Wiley & Sons*, ISBN n° 9780470115398, 2007.
- [Capriz et al., 2007] G. Capriz et P.M. Mariano, "Material substructures in complex bodies from atomic level to continuum". *Elsevier : Amsterdam; London*, ISBN n° 9780080445359 0080445357 9780080554716 0080554717, 2007.
- [Chang et al., 2013] S.-H. Chang, S.-F. Chen, Y.-Y. Chen, M.-C. Chien, S.-C. Chien, T.-L. Lee, J.J.H. Chen et A. Yen, "Balancing lithographic performance and resist outgassing in EUV resists", *Proceedings of SPIE*, 867900, 2013.
- [Christy, 1960] R.W. Christy, "Formation of Thin Polymer Films by Electron Bombardment", *J. Appl. Phys.*, vol. 31, n° 9, 1680, 1960.
- [Ennos, 1954] A.E. Ennos, "The sources of electron-induced contamination in kinetic vacuum systems", *Br. J. Appl. Phys.*, vol. 5, n° 1, 27, 1954.
- [Hollenshead et al., 2006] J. Hollenshead et L. Klebanoff, "Modeling radiation-induced carbon contamination of extreme ultraviolet optics", *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 24, n° 1, 64, 2006.
- [Kurt et al., 2002] R. Kurt, M. van Beek, C. Crombeen, P. Zalm et Y. Tamminga, "Radiation-induced carbon contamination of optics", *Proc. of SPIE*, vol. 4688, 702-709, 2002.
- [Ling, 1966] J. Ling, "An approximate expression for the growth rate of surface contamination on electron microscope specimens", *Br. J. Appl. Phys.*, vol. 17, n° 4, 565, 1966.
- [Marusic et al., 2014] J. Marusic, M. Pourteau, S. Cêtre, L. Pain, A.-P. Mebiene-Engohang, S. David, S. Labau et J. Boussey, "Assessment of carbon layer growth induced by resists outgassing in multi e-beams lithography", *Proceedings of SPIE*, vol. 9235, 923520-923520-8, 2014.
- [Mebiene-Engohang et al., 2014] A.-P. Mebiene-Engohang, M.-L. Pourteau, J.-C. Marusic, L. Pain, S. David, S. Labau et J. Boussey, "Investigation of the optics system carbonaceous contamination induced by chemically amplified resist outgassing under e-beam radiation", *IEEE Xplore*, 1-4, 2014.
- [Poole, 1953] K.M. Poole, "Electrode Contamination in Electron Optical Systems", *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, vol. 66, n° 7, 542, 1953.
- [Suurmeijer et al., 2000] E.P.T. Suurmeijer, T. Mulder et Verhoeven, "Basisboek vacuümtechniek". *Nederlandse Vacuümvereniging : [S.l.]*, ISBN n° 9090137769 9789090137766, 2000.
- [Tarrío et al., 2013] C. Tarrío, R.F. Berg, S.B. Hill, S. Grantham, N.S. Faradzhev et T.B. Lucatorto, "Effects of varying the parameters in witness-sample-based photoresist outgas testing: dependence of the carbon growth on pumping speed and the dose, time, and area of resist exposure", *Proc. of SPIE*, 867920-11, 2013.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse s'inscrivent dans le cadre du développement d'un banc de tests et des méthodologies permettant d'étudier les mécanismes qui gouvernent le phénomène du dégazage des résines et de la contamination induite au niveau des optiques électroniques. Ce phénomène de contamination des optiques due au dégazage des résines lors de l'étape d'insolation est une des problématiques rencontrées dans le développement des techniques de lithographie EUV et électronique multifaisceaux. L'état de l'art réalisé sur cette problématique dans le cas de la lithographie EUV est très étoffé et a été présenté dans le chapitre 2 de ce mémoire.

Notre principal objectif a été de répondre à celle de la lithographie électronique multifaisceaux. Nous avons donc développé un banc expérimental et les méthodes associées permettant de réaliser des analyses *in-situ* du dégazage des résines et de la contamination carbonée induite sur les simulateurs d'optique électronique (aussi appelés « mimics » dans ce mémoire) au cours de l'insolation. Le dispositif expérimental et toutes les méthodes développés au cours de cette thèse pour étudier la problématique de dégazage et la contamination induite sont présentés et décrites dans le chapitre 3 de ce manuscrit. Le banc de tests a été conçu pour travailler dans les mêmes conditions expérimentales (énergie d'accélération des électrons de 5 keV, densité de courant de 20 A.m⁻², même pression d'hydrocarbures autour des optiques, etc.) que celles de l'outil de lithographie multifaisceaux électroniques (Plateforme Matrix) fonctionnant à 5 keV en cours de développement par la société *MAPPER Lithography*.

Comme cela a été présenté dans le chapitre 3, ce banc de tests peut être utilisé sous deux configurations. Il permet aujourd'hui d'évaluer les résines avant de les intégrer éventuellement sur la plateforme Matrix. La première configuration d'utilisation du dispositif expérimental est celle qui permet de mesurer en temps réel les espèces dégazées de la résine pendant l'insolation. La spectrométrie de masse quadripolaire (QMS) a été utilisée pour cette mesure *in-situ*. D'autres techniques d'analyse *ex-situ*, complémentaires au QMS, telles que la TGA et la TD-GC-MS ont été utilisées pour comprendre le mécanisme de déprotection de la matrice polymère de la résine (exposée ou non exposée) et pour identifier les différentes espèces dégazées au cours de l'insolation, respectivement. La deuxième configuration du dispositif permet de réaliser les tests de contamination des mimics sous bombardement électronique. Les techniques de caractérisations *ex-situ* telles que l'XPS et le SEM ont permis de déterminer la composition élémentaire, de caractériser la morphologie et mesurer l'épaisseur de la couche de contamination induite sur les mimics, respectivement.

La première partie de nos travaux a concerné la compréhension des mécanismes du dégazage des résines sous bombardements photonique et électronique. Elle s'est appuyée sur les analyses qualitatives et quantitatives du dégazage de différentes résines.

Les études thermogravimétriques et chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse réalisées sur les résines dites « modèles » ont permis de démontrer que la température de déprotection de la matrice polymère de la résine dépend uniquement de la dose d'exposition et non pas du type d'exposition (193 nm et électronique dans notre étude). Elle diminue lorsque la dose d'exposition augmente dans le cas des résines à amplification chimique. On a aussi observé que les formulations de résine ne contenant pas de quencher avaient une température de déprotection plus faible que celle contenant le quencher. Car, la

présence du quencher dans la formulation de la résine freine la diffusion de l'acide dans les zones non exposées et, par conséquent, diminue le nombre de réactions de déprotection. Les études réalisées sur des résines commerciales ont également validé ces observations. Elles ont montré que le mécanisme de déprotection est gouverné par la présence et la diffusion de l'acide photo ou électro-généré lors de l'étape d'exposition. En effet, l'acide libéré catalyse la réaction de déprotection du polymère de la résine et diminue par conséquent l'énergie d'activation nécessaire pour que la réaction de déprotection ait lieu. Nous avons, en effet, prouvé que plus on augmente la dose, plus on va libérer les acides et plus on va amplifier chimiquement le phénomène de déprotection de la matrice polymère.

Toutes les analyses TD-GC-MS effectuées sur les résines ont montré que le dégazage des CAR est constitué principalement des composés issus de leur décomposition par les mécanismes de déprotection de la matrice polymère et de dégradation du PAG. Ces résultats sont corrélés avec ceux obtenus par les analyses « in-situ » à l'aide d'un QMS. Ils confirment que le dégazage des CAR est constitué de composés issus de la dégradation du PAG lors de l'insolation et de la déprotection de la résine. Les molécules issues de ces deux processus peuvent constituer jusqu'à 98% du taux de dégazage électronique total (nombre de molécules dégazées par électron incident) de la résine exposée. Ces résultats montrent aussi que le taux de dégazage total des résines varie selon leur formulation. Les résines à amplification chimique dégazent plus que les résines non amplifiées.

L'analyse des résultats de dégazage permet par ailleurs d'affirmer que deux solutions sont susceptibles de limiter le dégazage des CAR : soit en liant le PAG à la matrice polymère pour diminuer ainsi le dégazage de ces fragments ; soit en étalant au-dessus des films de résine une fine couche de polymère (topcoat), ayant des propriétés polaires similaires à celles des espèces dégazées, afin de les bloquer par les forces d'interaction. On peut, cependant, noter qu'aucune des résines testées ne dégaze en dessous de la spécification requise par MAPPER (la valeur de la spécification est confidentielle) pour son équipement de lithographie électronique multifaisceaux (Matrix 10.1). Tous les résultats d'étude de dégazage des résines évaluées au cours de ces travaux de thèse ont été décrits et discutés dans le chapitre 4 de ce manuscrit.

La seconde partie de nos travaux a consisté en l'étude de la cinétique de croissance du film de contamination à l'intérieur des trous du mimic. Elle a été soutenue d'une part, par les mesures expérimentales et d'autre part, par les prédictions du modèle analytique (qui a été proposé dans le chapitre 5 de ce manuscrit) permettant d'estimer la cinétique de croissance de la couche de contamination. Ces études de contamination ont été menées en fonction de différents paramètres expérimentaux : pression des molécules contaminantes, densité de courant, configuration de mimic, etc.

Les résultats des analyses XPS ont confirmé que la couche de contamination est bien composée de plus de 91% d'atomes de carbone. A densité de courant constante, la cinétique de croissance de cette couche dépend du niveau de pression induit par les molécules composées de benzène (phénylées). Ces dernières sont les plus gros contributeurs dans le processus de croissance de la couche de contamination. En somme, plus la résine va dégazer des molécules phénylées, plus elle va contaminer les optiques électroniques sous bombardement électronique. On peut comprendre par-là que la contamination n'est pas liée au taux de dégazage total mais au taux de dégazage des espèces phénylées plus contaminantes. Une résine peut avoir le taux de dégazage le plus élevé sans pour autant provoquer la formation d'une couche contaminante plus épaisse. On peut donc conclure que, pour réduire la contamination des optiques due au dégazage des résines à amplification chimique, il faut

limiter le dégazage des espèces phénylées (fragments du PAG et groupements protecteurs de certaines formulations de résines) car ce sont elles qui gouvernent la cinétique de croissance de la couche de contamination.

Les perspectives à ces travaux de thèse sont nombreuses. Les plus importantes à court terme sont :

- ✚ Evaluer le dégazage des résines à amplification chimique à tonalité négative et leur impact sur la contamination des optiques. En effet, les mécanismes d'amplification chimique sont différents selon que la résine soit à tonalité positive (type de résines utilisées pour nos travaux) ou à tonalité négative. Les chaînes du polymère sont réticulées dans les zones exposées du film de résine à tonalité négative (dégazage minimisé) tandis que le polymère est décomposé dans les zones exposées du film de résine à tonalité positive (dégazage majoré) ;
- ✚ Améliorer la méthode de caractérisation de la morphologie et de mesure de l'épaisseur de la couche de contamination. L'idée, ici, est de corrélérer l'épaisseur du film de contamination à l'intérieur des trous du mimic avec la variation du courant total à travers le mimic, mesuré à l'aide du FC.
L'approche théorique de calculs des pressions autour du mimic, utilisées dans le modèle de prédiction du taux de croissance du film de contamination proposé, doit être également validée par des mesures expérimentales sur un banc développé spécialement pour ces tests. Aussi, le contrôle de la température des mimics nécessite d'être optimisé afin d'étudier son influence sur la cinétique de croissance de la couche de contamination à l'intérieur des trous.
De plus, l'intégration de la diffusion, de la désorption, de l'effusion et de plusieurs masses moléculaires dans le modèle proposé permettra d'améliorer sa robustesse. L'autre point tout aussi important est de déterminer, par simulation à l'aide du logiciel *Casino* par exemple, le nombre d'électrons secondaires, induit par les électrons incidents, rentrant effectivement en compte dans le processus de croissance du film de contamination. Le but final étant de l'inclure dans le modèle proposé afin, encore une fois, d'optimiser sa robustesse ;
- ✚ Etudier les possibilités de nettoyage des mimics contaminés par plasma. Par exemple, différentes recettes de plasma à base d'oxygène et/ou d'hydrogène pourront être testées sur un nouveau banc expérimental approprié afin de décaper la couche de contamination formée en surface et à l'intérieur des trous des mimics ;
- ✚ Transposer à terme les résultats des travaux réalisés à l'aide du banc expérimental sur la plateforme *Matrix 10.1* développée par *MAPPER Lithography* afin d'évaluer les dérives éventuelles des procédés lithographiques dues au phénomène de dégazage des résines.

Table des figures

Figure 1-1 : Schéma du procédé de lithographie optique, avec une résine à tonalité positive ou négative	2
Figure 1-2 : a) Représentation schématique d'un outil de lithographie en milieu « sec », extraite de [Voisin, 2007] - b) Photographie d'un scanner de Marque Nikon (modèle : NSR-S310F).....	4
Figure 1-3 : Graphique représentant l'évolution des dimensions critiques imprimées dans la résine avec les différentes longueurs d'onde utilisées depuis les années 80 jusqu'à aujourd'hui	5
Figure 1-4 : Schéma du système de projection optique, extrait de [Jouve, 2006].....	6
Figure 1-5 : Représentation schématique du système de projection d'un outil de photolithographie à immersion avec présence du liquide d'immersion entre le wafer et la dernière lentille de projection.....	7
Figure 1-6 : Différents types d'illumination utilisées en lithographie optique, extrait de [Zeggaoui, 2011]	7
Figure 1-7 : Représentation schématique simplifiée de la technologie Dual Patterning.....	8
Figure 1-8 : Allure des courbes de Bossung qui représentent la variation de la dimension critique d'un motif donné en fonction du focus et de la dose d'exposition	9
Figure 1-9 : Représentation de la LWR d'une ligne de résine.....	10
Figure 1-10 : Représentation de la structure ramifiée de la matrice d'une résine à amplification chimique.....	11
Figure 1-11 : Exemple de structure d'un PAG ionique utilisé dans les résines à amplification chimique 193nm. Grâce à son cycle aromatique, il va absorber le rayonnement UV auquel il est soumis afin de se dissocier pour donner un acide.....	12
Figure 1-12 : Exemple de structure d'un PAG covalent, bis(cyclohexylsulfonyl) methane... 12	12
Figure 1-13 : Représentation schématique du mécanisme d'amplification chimique. Le PAG présent dans le film de résine réagit avec les photons ($h\nu$) ou des électrons (e^-) pour donner un acide (H^+). Cet acide libéré catalyse la réaction de déprotection de certains sites du polymère sous activation thermique (Δ). Le polymère se trouve déprotéger lors de cette étape et un nouvel acide est créé.....	13
Figure 1-14 : Courbes de contraste pour trois conditions de développement différentes de la résine ZEP étalée sur le substrat avec une épaisseur de 110nm : (1) développement standard pendant 10s avec un rinçage au MIBK (Methyl Iso Butyl Ketone) pendant 30s, (2) développement froid (6°C) pendant 10s avec un rinçage au MIBK) pendant 15s and (3) développement froid (6°C) sous ultrasons avec un rinçage à l'IPA (Iso Propyl Alcool), extraite de [Tobing et al., 2013]	14
Figure 1-15 : Exemple de structure des résines 248nm à base de Poly(Hydroxy Styrène) (PHS).....	15
Figure 1-16 : Absorbance par unité de longueur (μm^{-1}) du poly(hydroxy styrène) et du polyacrylate en fonction de la longueur d'onde, extraite de [Rai-Choudhury, 1997]	15
Figure 1-17 : Première génération de résines 193nm d'IBM [Kunz et al., 1993].....	16
Figure 1-18 : Résine 193nm AZ/Clariant.....	16
Figure 1-19 : Structure chimique d'une résine 193 nm constituée du groupement méthyl adamantane (MAMA), du groupement lactone (α GBLMA) et du groupement polaire (HAMA).....	17
Figure 1-20 : Solutions technologiques envisagées par l'ITRS pour les nœuds technologiques futurs [ITRS, 2012]	18
Figure 1-21 : Schéma de principe de la lithographie EUV	20
Figure 1-22 : Représentation schématique d'une source EUV à décharges électriques, extraite de [Wu et al., 2007].....	21
Figure 1-23 : Coupe transversale d'un miroir multicouche EUV Mo/Si.....	22
Figure 1-24 : Coupe transversale d'un masque EUV	23

Figure 1-25 : Représentation schématique du fonctionnement d'une colonne électronique ...	25
Figure 1-26 : Représentation schématique a) d'un faisceau gaussien et b) stratégie de création d'un motif donné avec un outil à faisceau gaussien	25
Figure 1-27 : Représentation schématique a) d'un faisceau formé et b) stratégie de création d'un motif donné avec un outil à faisceau gaussien en deux étapes (1 et 2)	26
Figure 1-28 : Représentation schématique du concept de lithographie multifaisceaux électroniques développé par Mapper Lithography	28
Figure 2-1 : Taux de dégazage limite par espèce estimé pour les systèmes d'exposition EUV fixés par ASML.....	40
Figure 2-2 : Principe de fonctionnement d'un outil d'étude de dégazage équipé d'un QMS qui permet d'analyser en temps-réel les espèces dégazées de la résine couchée sur un substrat 200mm et exposée au rayonnement EUV	42
Figure 2-3 : Représentation schématique du processus de dégradation des optiques de projection par croissance de la couche carbonée en surface des optiques sous l'effet du flux de photons ou d'électrons	44
Figure 2-4 : Représentation schématique d'un outil de tests de contamination utilisant un seul faisceau EUV pour exposer la résine et le WS, extraite de [Pollentier et al., 2010].....	45
Figure 2-5 : Représentation schématique des outils de tests de contamination utilisant deux canons à électrons pour insoler la résine et craquer les molécules dégazées sur le WS e utilisée par a) ASML et b) EIDEC.....	45
Figure 2-6 : Représentation schématique d'un outil de tests de contamination « hybride » utilisant soit un flux EUV, soit un faisceau d'électrons pour exposer la résine et un deuxième faisceau d'électrons pour irradier le WS	46
Figure 2-7 : Tracé de l'épaisseur de la couche de contamination (en Å) en fonction de la dose appliquée (en A·s). La courbe A est obtenue avec une pression de molécules (C_3H_8CO) de $1-2.10^{-5}$ Torr et à la température du miroir maintenue à 29 °C. La courbe B est obtenue avec une pression de molécules de $1-2.10^{-6}$ Torr et à la température du miroir de 25°C. L'énergie du faisceau EUV utilisé est de 3,3 GeV[Boller et al., 1983].....	47
Figure 2-8 : Mécanisme de dégradation des molécules dégazées et adsorbées en surface du substrat par les électrons secondaires. Création (ΔX) et multiplication (\bullet) des photoélectrons en direction de la surface, figure extraite de [Boller et al., 1983].....	48
Figure 2-9 : Taux de croissance de la couche contamination en fonction de l'intensité du faisceau de photons EUV et de la pression partielle de tétradécane. La bande grise correspond à la contamination résiduelle due à la pression limite dans la chambre de tests, extraite de [Hill et al., 2011b]	49
Figure 3-1 : Représentation schématique d'un spectromètre de masse à analyseur quadripolaire.....	61
Figure 3-2 : Représentation schématique d'une source par impact électronique.....	62
Figure 3-3 : Schéma de principe de l'analyseur quadripolaire à barres hyperboliques. Les lignes d'équipotentiel sont représentées en haut à gauche	62
Figure 3-4 : Schéma de principe d'un collecteur de Faraday	63
Figure 3-5 : Schéma de principe du multiplicateur d'électrons secondaires composés de n dynodes.....	64
Figure 3-6 : Représentation schématique d'un équipement d'analyses thermogravimétriques composé d'un module de pesée, d'un four, d'un thermocouple et une circulation de gaz inerte	65
Figure 3-7 : Représentation schématique de la thermodésorption d'un tube adsorbant contenant un échantillon. Cette étape précède l'analyse GC-MS	66
Figure 3-8 : Schéma de principe d'une colonne chromatographique couplée à un spectromètre de masse. Les composés de l'échantillon sont séparés temporellement par la GC puis identifiés par la MS	66


Figure 3-9 : Réflexion d'une onde plane incidente, avec un angle θ_0 , sur une surface plane séparant deux milieux 0 et 1 d'indices complexes N_0 et N_1	67
Figure 3-10 : Schéma de principe de l'XPS a) et le diagramme énergétique du principe de l'XPS b), extrait de [Avertin, 2012].....	69
Figure 3-11 : Poire de diffusion des particules réémises d'un échantillon, sous l'effet d'un faisceau électronique, extraite de [Azar-nouche, 2012].....	70
Figure 3-12 : Représentation schématique complète du banc d'études de dégazage de résines sous insolation électronique à 5keV.....	71
Figure 3-13 : Représentation schématique simplifiée de l'équipement dans la configuration de mesure de la vitesse de pompage.....	74
Figure 3-14 : Schéma de la courbe de variation de la vitesse de pompage en fonction de la pression pour un système de pompage d'un régime d'écoulement secondaire.....	76
Figure 3-15 : Courbe expérimentale de la variation de la vitesse de pompage en fonction de la pression. Le N_2 a été utilisé pour ce test comme gaz de référence.....	77
Figure 3-16 : Représentation schématique simplifiée de l'équipement dans la configuration de calibration du QMS avec le N_2	77
Figure 3-17 : Représentation schématique de deux récipients 1 et 2 connectés par un orifice de surface A. Le flux de gaz Q est échangé du récipient 1 vers le récipient 2	78
Figure 3-18 : Représentation schématique simplifiée de deux configurations d'utilisation possibles de notre équipement de tests. a) en mode « tests de dégazage de résines » où le faisceau est mobile et le wafer fixe, b) en mode « tests de contamination » où le faisceau est fixe et le wafer mobile.....	80
Figure 3-19 : Représentation schématique des positions des spots en fonction du déplacement du FC. Les valeurs de déflexion en X et Y appliquées pour correspondre au déplacement du FC y sont données.....	82
Figure 3-20 : Valeurs expérimentalement déterminées du rapport cyclique, de l'amplitude et de la fréquence de déflexion à appliquer au raster pour exposer une surface de résine de 70*70 mm ²	83
Figure 3-21 : Images des surfaces de 70*70 mm ² obtenues avec les paramètres du raster déterminés expérimentalement et présentés sur la Figure 3-20 en utilisant, - a) la résine EP555 (amplifiée chimiquement) et - b) la résine PMMA 950K A2 (non amplifiée)......	83
Figure 3-22 : Représentation schématique de la stratégie d'exposition avec un système permettant d'exposer une résine par balayage de sa surface avec un faisceau d'électrons. Le balayage de la surface se fait pendant la durée de l'exposition correspondant à la dose désirée.....	84
Figure 3-23 : Représentation schématique du système d'exposition de résines intégré dans l'équipement de tests montrant la résine étalée sur un wafer 100 mm se déplaçant au-dessus du mimic. Seule la partie centrale du faisceau est exploitée grâce à l'utilisation d'une plaque de cuivre munie d'un orifice centré de 2 mm de diamètre.....	85
Figure 3-24 : Représentation schématique du déplacement d'un wafer au-dessus d'un faisceau ou de n faisceaux parfaitement alignés pour l'exposition d'une résine à une même dose donnée avec une densité de courant du faisceau d'électrons donné.....	86
Figure 3-25 : Représentation schématique du déplacement d'un wafer au-dessus de n faisceaux d'électrons décalés les uns par rapport aux autres d'une distance p.....	86
Figure 3-26 : Représentation schématique du déplacement d'un wafer au-dessus d'une matrice de n colonnes et m lignes de faisceaux.....	87
Figure 4-1 : Courbes de perte de masse des résines modèles 193 nm non exposées. Ces courbes sont obtenues par analyse thermogravimétrique.....	98
Figure 4-2 : Courbes de perte de masse des résines modèles exposées avec un rayonnement 193 nm à une dose de 35 mJ.cm ⁻²	99

Figure 4-3 : Courbes de perte de masse de la résine ANV0541 exposée soit avec un rayonnement 193 nm avec une dose de 35 mJ.cm ⁻² et 50 mJ.cm ⁻² , soit avec un faisceau d'électrons avec une dose de 30 μC.cm ⁻²	99
Figure 4-4 : Conditions d'étalement et d'exposition des résines e-beams utilisées dans cette étude. Le courant du faisceau d'électrons utilisé est de 15 μA pour une surface totale de résine exposée de 7*7 cm ²	101
Figure 4-5 : Chromatogrammes des résines modèles a) non exposées et b) exposées par rayonnement 193 nm avec une dose de 35 mJ.cm ⁻²	102
Figure 4-6 : Chromatogrammes de la résine ANV0541 exposée par rayonnement 193 nm (35 et 50 mJ.cm ⁻²) et par faisceau d'électrons accélérés à 50 keV (30μC.cm ⁻²)	103
Figure 4-7 : Chromatogrammes des résines e-beam exposées à leur « dose to size » avec un faisceau d'électrons à 5 keV	104
Figure 4-8 : Classement des espèces dégazées des résines e-beam selon leur polarité et leur taille. Association de chaque composé à sa résine par laquelle il dégaze	105
Figure 4-9 : Représentation schématique du protocole de tests de dégazage de résine par QMS in-situ	106
Figure 4-10 : Spectres de masse spécifiques des résines e-beam analysées par QMS a, b et c) Les masses relatives au PAG sont dans la gamme 76-79 amu et celles relatives au groupement protecteur sont dans la gamme 63-69 amu. Ces deux composés partagent la gamme 45-57 amu, d) ce spectre de masse est la signature spectrale du méthacrylate de méthyle.....	107
Figure 4-11 : Taux de dégazage électronique des résines e-beam obtenu par analyse QMS	107
Figure 4-12 : Impact du topcoat sur les taux de dégazage électroniques des résines e-beam mesurés par analyse QMS	108
Figure 4-13 : Efficacité du topcoat sur les deux principaux composés (PAG et LG) dégazés des résines e-beam avec ou sans amplification chimique	108
Figure 4-14 : Schéma de principe du dégazage d'une résine à amplification chimique. Les principaux composés dégazés sont chapeautés d'une flèche (noire). Le dégazage du solvant résiduel n'est pas présenté dans cette figure car il très souvent négligeable voire inexistant	109
Figure 5-1 : Représentation schématique de l'encombrement autour du mimic dans la chambre de tests. L'orifice usiné dans la plaque en cuivre montée sur le mimic permet d'avoir un meilleur contrôle de la pression des molécules d'hydrocarbure en-dessous de ce dernier	120
Figure 5-2 : Schéma représentant deux plaques parallèles et concentriques en vue de face a) et vue de dessous b), entre lesquelles un flux de molécules dégazées au centre est conduit vers les bords avec une conductance C _g	123
Figure 5-3 : Représentation schématique de subdivision des tranches de conductance dans les gaps h et h' en canaux déployable de faibles épaisseurs a et a' en suivant les axes de coupe A-A et A'-A'	124
Figure 5-4 : Schéma avec les côtes des parallélogrammes rectangles a) dans la zone de gap h et b) dans la zone de gap h'	124
Figure 5-5 : Analyse par XPS de surface de mimic contaminé (en ocre jaune) et vierge (en vert)	128
Figure 5-6 : Valeurs des paramètres opératoires utilisées pour les tests de croissance de contamination en fonction de a) la densité de courant et de b) la pression calculée des molécules d'hydrocarbure autour du mimic	129
Figure 5-7 : Différentes vues SEM de la couche de contamination formée en surface et à l'intérieur des trous du mimic 1 contaminé.....	130
Figure 5-8 : Taux de croissance de la couche de contamination à l'intérieur et en surface des trous en fonction de la densité de courant, en utilisant la résine EP555 avec une dose d'exposition de 37,5 μC.cm ⁻² , extraite de [Mebiene-Engohang et al., 2014]	131

Figure 5-9 : Taux de croissance de la couche de contamination à l'intérieur des trous en fonction de la pression des molécules d'hydrocarbure. R est le coefficient de régression d'une droite.....	131
Figure 5-10 : Paramètres utilisés dans le modèle pour le calcul des taux de croissance.....	132
Figure 5-11 : Comparaison des taux de croissance de la couche de contamination radiale (à l'intérieur des trous) expérimentaux (courbes bleues) et modélisés (courbes rouges) en fonction a) de la densité de courant et b) de la pression des contaminants.....	133
Figure 5-12 : Table des paramètres expérimentaux utilisés pour les tests de vérification de la robustesse du modèle analytique présenté pour prédire la cinétique de croissance de la contamination des mimics.....	134
Figure 5-13 : Table des résultats expérimentaux et du modèle des taux de croissance de la couche de contamination obtenus pour chaque paramètre testé	134
Figure 5-14 : Comparaison des résultats expérimentaux et des prédictions du modèle sur la cinétique de croissance de la couche de contamination carbonée obtenus pour l'évaluation de la robustesse du modèle. Les valeurs des taux de croissance expérimentaux et modélisés sont comparées pour les sept configurations expérimentales	135
Figure 5-15 : Comparaison des taux de dégazage et de croissance expérimentaux pour les résines EP555, EP149 et 338RA testées en dégazage et contamination	137
Figure 5-16 : Diminution des taux de dégazage et de croissance lorsqu'une épaisseur de topcoat de 10 nm est utilisée au-dessus des résines à amplifications chimique testées en dégazage et contamination	138

Annexes

(Production scientifique, mode opératoire, suivi et photographies du banc expérimental)

 Publications internationales :

[Mebiene-Engohang et al.] A.-P. Mebiene-Engohang, P. Michallon, R. Tiron, H. Fontaine, B. Icard, D. Bensahel, L. Pain, and J. Boussey, “Resist outgassing assessment for multi electron beams lithography,” *Microelectron. Eng.*, vol. 125, pp. 58–61, 2014.

[Mebiene-Engohang et al.] A.-P. Mebiene-Engohang, M.-L. Pourteau, J.-C. Marusic, L. Pain, S. David, S. Labau, and J. Boussey, “Investigation of the optics system carbonaceous contamination induced by chemically amplified resist outgassing under e-beam radiation,” in *IEEE Xplore, 2014 10th Conference on Ph. D. Research in Microelectronics and Electronics (PRIME)*, 2014, pp. 1–4.


[Pourteau et al.] M.-L. Pourteau, A.-P. Mebiene-Engohang, J.-C. Marusic, L. Pain, S. David, M. Smits, and M. Wieland, “Carbonaceous contamination growth induced by resist outgassing under e-beam exposure,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 32, no. 6, p. 06FB01, Nov. 2014.

 Actes de conférences nationales et internationales :

[Mebiene-Engohang et al.] A.-P. Mebiene-Engohang, M. L. Pourteau, J. C. Marusic, L. Pain, T. Nakayama, A. Miyake, M. Smits, S. David, S. Labau, and J. Boussey, “Investigation of the resist outgassing and hydrocarbonaceous contamination induced in multi-electron-beam lithography tools”, in *SPIE Advanced Lithography*, 2014, p. 90492Q–90492Q.

[Marusic et al.] J. Marusic, M. Pourteau, S. Cêtre, L. Pain, A.-P. Mebiene-Engohang, S. David, S. Labau, and J. Boussey, “Assessment of carbon layer growth induced by resists outgassing in multi e-beams lithography,” in *SPIE BACCUS*, 2014, vol. 9235, pp. 923520–923520–8.

[Mebiene-Engohang et al.] A.-P. Mebiene-Engohang, M.L. Pourteau, J.C. Marusic, L. Pain, T. Nakayama, A. Miyake, M. Smits, S. David, S. Labau, J. Boussey, “Assessment of the optics carbonaceous contamination induced by CAR outgassing in multi e-beams lithography tools,” *JNRDM Proceedinds*, Lille, 2014.

 Présentation orale à une conférence internationale :

A.-P. Mebiene-Engohang, “Investigation of the optics system carbonaceous contamination induced by CAR outgassing under e-beam radiation”, *10th PRIME conference*, Grenoble, July 1st 2014.

 Présentations “Poster” aux conférences nationales et internationales :

A.-P. Mebiene-Engohang, “Resist outgassing assessment for multi electron beams lithography”, *MNE Conference*, London, UK, Sept. 2013.

A.-P. Mebiene-Engohang, “Investigation of the resist outgassing and hydrocarbonaceous contamination induced in multi e-beams lithography tools”, *SPIE Advanced Lithography Conference*, San Jose, USA, Feb. 2014.

A.-P. Mebiene-Engohang, “Effect of the resist outgassing in e-beam lithography on the contamination of electron optics: contamination layer growth rate modeling”, *MNE Conference*, Lausanne, Switzerland, Sept. 2014.

A.-P. Mebiene-Engohang, “Assessment of the optics carbonaceous contamination induced by CAR outgassing in multi e-beams lithography tools”, *JNRDM*, Lille, France, May 2014.

Mode opératoire et suivi du banc expérimental

Sommaire

1.	Préparation du poste	160
1.1.	Vérification de la machine	160
1.2.	Utilisation des logiciels	160
2.	Chargement des paniers et lancement du programme	160
3.	Déchargement des paniers	161
4.	Descriptif des éléments.....	161
5.	Utilisation du sas.....	161
5.1.	Pompage	162
5.2.	Ventilation	162
5.1.	Entrée et sortie d'un wafer	162
6.	Pompage et ventilation de la chambre.....	163
6.1.	Pompage	163
6.2.	Ventilation	163
7.	Etuvage de la chambre.....	164
8.	Utilisation du scan wafer	164
8.1.	Test parameters	164
8.2.	Graphs	166
8.3.	Beam characterization	166
9.	Utilisation du canon à électrons	167
9.1.	Setup & Options.....	167
9.2.	Beam : allumage du canon	168
9.3.	Focus, Deflection & Raster : réglage du faisceau	169
9.4.	Arrêt du canon	169
10.	Utilisation du capteur Faraday	170
11.	Utilisation du RGA.....	170
11.1.	Mesure RGA	170
11.2.	Calibration	171
12.	Contrôles des paramètres du banc.....	172
12.1.	Description des contrôles	172
12.2.	Echantillonnage des contrôles	174

1. Préparation du poste

1.1. Vérification de la machine

- Vérifier le statut de la machine indiqué par l'étiquette située en haut de la baie 1 :
 - Vert : machine ok
 - Orange : mode dérogré
 - Rouge : machine arrêtée

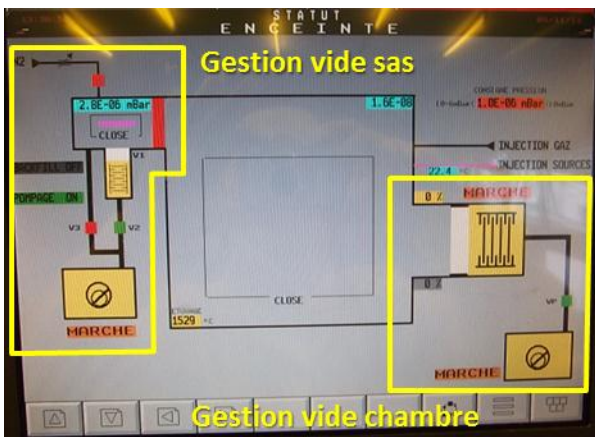
Cette machine n'est pas gérée sous Olga ; l'utilisation de l'étiquette permet cependant d'attirer l'attention des utilisateurs en cas de souci sur la machine.

- Vérifier le cahier de suivi et le cahier de maintenance : si l'utilisateur précédent a effectué des opérations particulières, elles sont mentionnées ici.

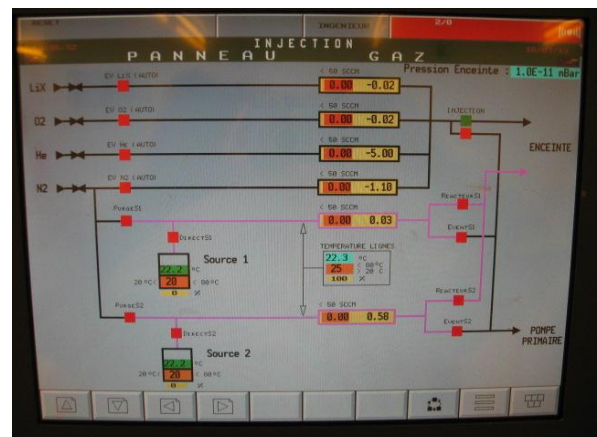
1.2. Utilisation des logiciels

Plusieurs logiciels sont intégrés :

- Logiciel Vegatec : écran tactile de la baie 1. Il gère les systèmes de vide et de gaz.



Vue du panneau « enceinte »



Vue du panneau « gaz »

Pour basculer entre les deux panneaux, appuyer sur la touche tout en bas à droite, et choisir « enceinte » ou « gaz » sur le pop-up suivant qui s'affiche :



- Logiciel DEGAS : pc lié au canon. Il gère le canon à électrons et la table wafer.
- Logiciel EasyView : pc de la baie 1. Il gère le RGA.

2. Chargement des paniers et lancement du programme

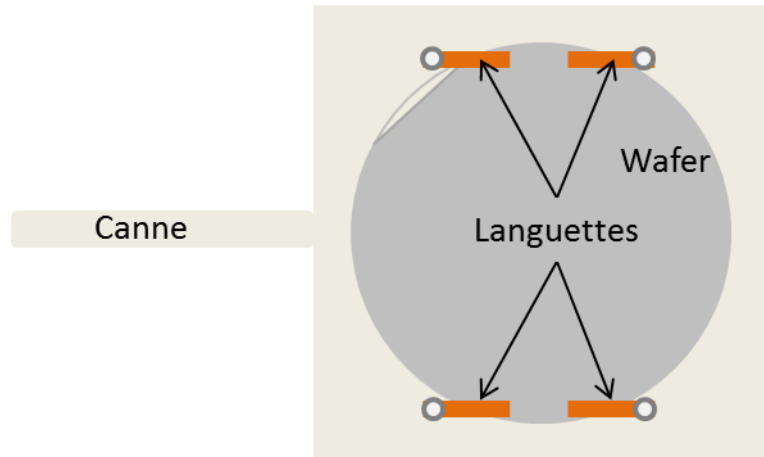
Il n'y a pas de paniers sur cet équipement mais un porte-wafer (support métallique) sur lequel on clampe le wafer.

Clampage du wafer sur son porte-wafer :

Les languettes doivent être bien parallèles au support de wafer et bien plaquées contre celui-ci.

Ne pas modifier le nombre ni le type de rondelles.

Appliquer un serrage constant aux 4 vis de maintien grâce au tournevis dynamométrique : 35 cN.m-1



Attention : bien respecter ces consignes car sinon le wafer peut ne pas être bien positionné dans la chambre.

3. Déchargement des paniers

Pour récupérer un wafer, il suffit de dévisser les languettes de clampage.

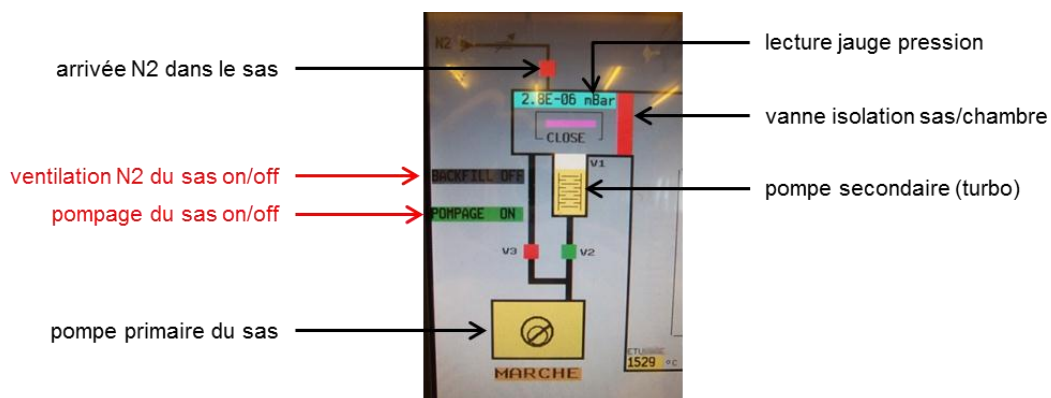
4. Descriptif des éléments

Le banc de dégazage se compose des éléments suivants :

- Un sas d'introduction des wafers
- La chambre principale
- Un système d'étuvage de la chambre
- Un système de scan du wafer
- Un canon à électrons
- Un capteur Faraday pour des mesures du faisceau électronique
- Un Residual Gaz Analyzer (RGA) pour les mesures de dégazage

5. Utilisation du sas

L'utilisation du sas se fait via l'écran tactile Vegatec, sur le panneau « enceinte » (cf 1.2).



Vue de la gestion du sas sur l'écran tactile

5.1. Pompage

Vérifier que la vanne sas/chambre est bien fermée.

Appuyer sur *pompage off > on > entrée*

NB : serrer les 2 vis de fermeture du sas ou plaquer la porte du sas sur le joint en appuyant dessus pour initier la mise sous vide .

La séquence pompage primaire puis secondaire se fait automatiquement.

Vide à atteindre : $<1.10^{-4}$ mbars

5.2. Ventilation

Vérifier que la vanne sas/chambre est bien fermée.

Desserrer légèrement les vis du sas.

Arrêter le pompage : appuyer sur *pompage on > off > entrée*

Injecter du N₂ : appuyer sur *backfill off > on > entrée*

Couper le N₂ quand le sas est à l'atmosphère : appuyer sur *backfill on > off > entrée*

5.1. Entrée et sortie d'un wafer

Chargement d'un wafer dans la chambre :

- Vérifier l'isolation sas/chambre
- Ventiler le sas
- Visser le porte-wafer sur la canne, wafer vers le bas. Le porte-wafer est calé dans la fourchette.
- Fermer le sas et le mettre en pompage
- Lorsque le vide secondaire est atteint ($<10^{-6}$ mbars), ouvrir la vanne sas/chambre : appuyer sur la *vanne > open > entrée*
- Desserrer les vis de blocage de la canne, et faire entrer le wafer dans la chambre en tournant la poignée de la canne.

Attention : surveiller par le hublot le chargement du porte-wafer sur son support. Il ne faut pas forcer sur la table wafer lors du chargement.

- Lorsque le porte-wafer est chargé aux $\frac{3}{4}$, dévisser la canne. Faire attention que cela ne force pas le porte-wafer au fond de la table.
- Quand la canne est dégagée, pousser doucement le porte-wafer au fond de son logement avec le bout de la canne.
- Rentrer la canne dans le sas jusqu'à la butée.
- Fermer la vanne d'isolation : appuyer sur la *vanne > close > entrée*

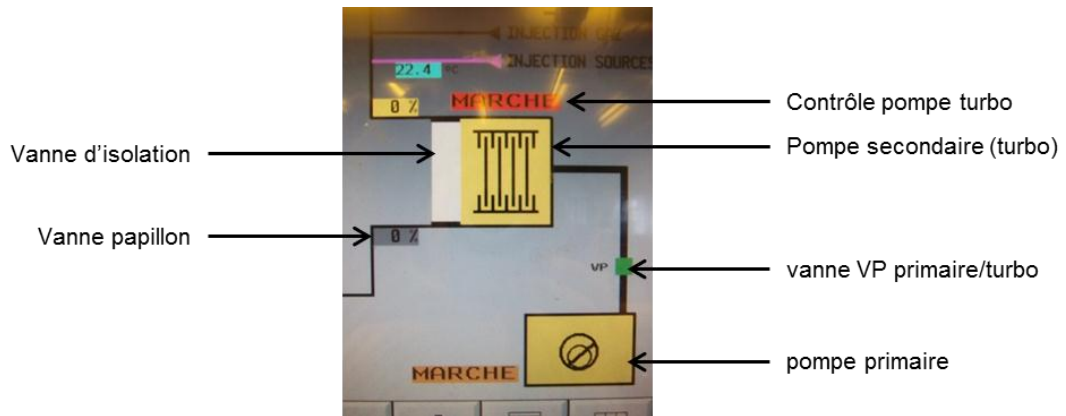
Déchargement d'un wafer :

- Vérifier que le sas est sous vide
- Ouvrir la vanne sas/chambre : appuyer sur la *vanne > open > entrée*
- Desserrer les vis de blocage de la canne, et la rentrer dans la chambre en tournant la poignée de la canne.
- Visser le porte-wafer sur la canne en s'aidant des deux poignées. **Ne pas forcer sur la table.**
- Ramener le wafer dans le sas jusqu'à la butée.
- Fermer la vanne d'isolation : appuyer sur la *vanne > close > entrée*

- Ventiler le sas et l'ouvrir.
- Dévisser le porte-wafer de la canne.
- Remettre un nouveau wafer ou remettre le sas sous vide suivant les besoins.

6. Pompage et ventilation de la chambre

La gestion de la chambre se fait via l'écran tactile Vegatec de la baie 1, sur le panneau « enceinte » (cf 1.2).



Vue de la gestion du pompage de la chambre sur l'écran tactile

6.1. Pompage

- Ouvrir la vanne d'isolation sas/chambre : *vanne > open > entrée*
- **Si la vanne ne s'ouvre pas (message d'erreur), contacter le RE.**
- Ouvrir la vanne VP primaire/turbo de la chambre *vanne > open > entrée*
- Pompage du sas on : *pompage off > on > entrée*
- Quand vide primaire ok, redémarrer la pompe turbo : *arrêt > marche > entrée*
- Ouvrir la vanne d'isolation de la pompe turbo de la chambre : *vanne > open > entrée*
- Fermer la vanne d'isolation sas/chambre *vanne > close > entrée*

Rem : appuyer fortement sur les portes chambre et sas le temps que le pompage commence (effet d'aspiration qui maintiendra la porte). Il n'est pas nécessaire de verrouiller les enceintes, l'effet d'aspiration suffit.

6.2. Ventilation

Penser à desserrer les verrous des portes chambre et sas (impossible à faire une fois les enceintes à l'atmosphère).

- Fermer la vanne d'isolation de la pompe turbo de la chambre : *vanne > close > entrée*
- Pompage du sas off : *pompage on > off > entrée*
- Ouvrir la vanne d'isolation sas/chambre : *vanne > open > entrée*
- Arrêter la pompe turbo : *marche > arrêt > entrée*
- Fermer la vanne VP primaire/turbo de la chambre : *vanne > close > entrée*
- Ventiler avec du N2 : *backfill off > on > entrée*

- Couper le N2 après mise à l'atmosphère : *backfill on > off > entrée*

NB : une sécurité empêche l'ouverture de la vanne d'isolation de la turbo si le vide dans la chambre n'est pas suffisant.

7. Etuvage de la chambre

D'après les instructions d'Irelec :

Déconnecter les éléments sensibles à la chaleur :

- Débrancher les câbles BNC de la traversée CF40 (polarisation grille RGA et capteur de Faraday)
- Débrancher les 3x câbles BNC de la traversée dédiée aux capteurs capacitifs
- Enlever la tête électronique du RGA MKS (desserrer la bague de fixation puis tirer doucement)

Rem : ne pas enlever les jauges comme préconisé car elles ne contrôlent plus le vide et le pompage s'arrête.

Il est préconisé de desserrer les vis des portes de la chambre et du sas.

Allumage des boîtiers HORST :

- N°1 : 40% de puissance (molette) avec une température cible (digits) de 50°C pendant 10 minutes, puis 100°C pendant 20 minutes.
- N°2 : 30% de puissance (molette) avec une température cible (digits) de 50°C pendant 10 minutes, puis 100°C pendant 20 minutes.

Sécurisation du périmètre :

Baliser le périmètre avec le rubalise stocké sur le côté de l'équipement et afficher bien en vue la feuille de signalisation qui se trouve sous le pc du canon à électrons.

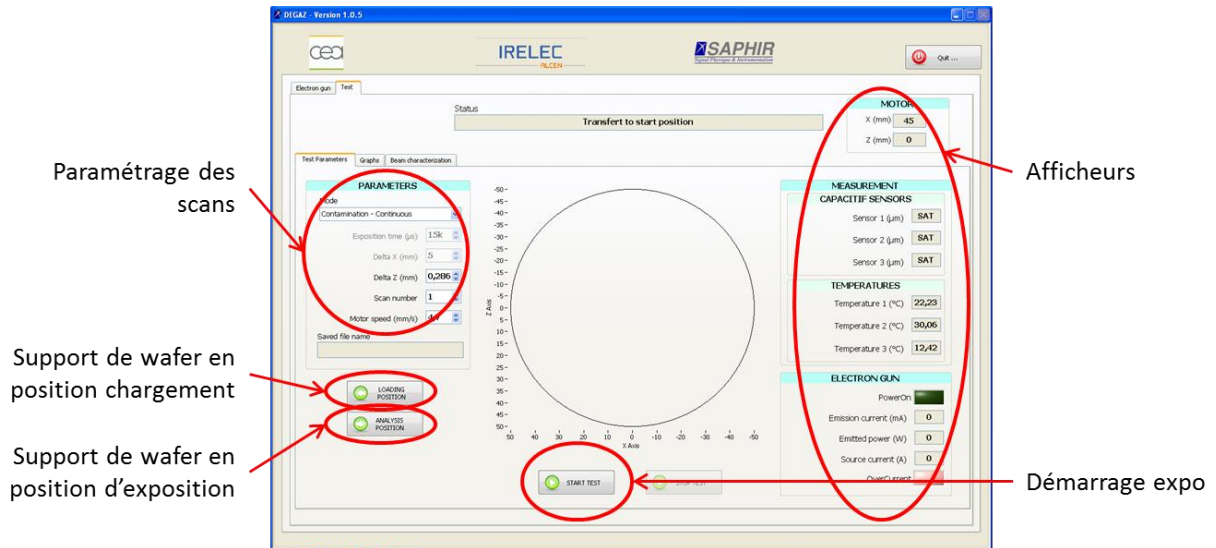
8. Utilisation du scan wafer

Logiciel DEGAZ : lien sur le bureau du pc Irelec, aller sur l'onglet « Test ». On y trouve 3 onglets :

- Test parameters
- Graphs
- Beam characterization

8.1. Test parameters

Cet onglet permet de réaliser les expositions de wafer.



Paramétrage d'une exposition :

Paramètre	Commentaires
Mode : <i>continuous</i> ou <i>step by step</i>	Le mode continu permet de balayer la surface du wafer. A choisir lors des études de contamination.
Exposition time (μs)	Valable en step by step : temps d'exposition sur chaque point.
Delta X (mm)	Valable en step by step : distance X entre 2 points d'exposition.
Delta Z (mm)	Distance entre 2 points d'exposition (step by step) ou 2 lignes de scan (continu).
Scan number	Nombre de passage sur l'ensemble des lignes de scan (1 seul scan en général).
Motor speed (mm/s)	Définie par la dose voulue et la densité de courant.

L'affichage central indique les zones qui sont scannées.

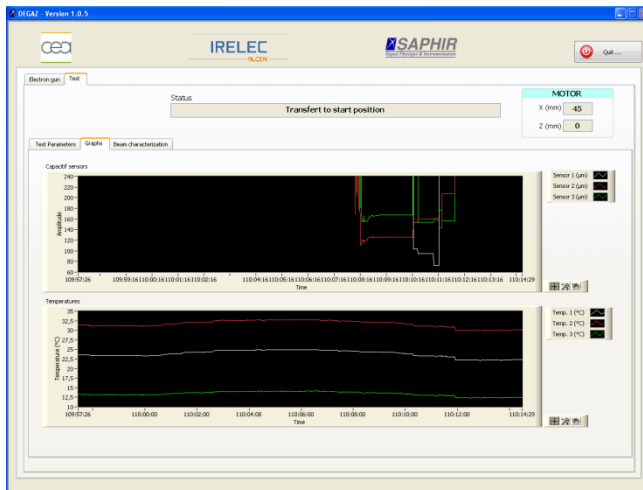
Les afficheurs à droite indiquent :

- La position du wafer
- Les valeurs de distance wafer-mimic (attention ce sont des valeurs à lire en relatif)
- Les températures du substrat (N/A : plus de substrat chauffé)
- L'état du canon à électrons

Les boutons « *loading position* » et « *analysis position* » permettent de charger et décharger un wafer (loading) ou de le placer en position de début d'exposition (analysis).

Une fois le scan paramétré, et le wafer en position *analyse*, on lance le scan avec « *start test* ».

8.2. Graphs





Les graphes affichent en temps réel la position du wafer par rapport à la table mimic et la température du substrat (N/A : plus de substrat chauffé).

8.3. Beam characterization

The screenshot shows the 'PARAMETERS' section of the software interface. A red circle highlights the 'PARAMETERS' section, which includes 'Start X (mm)' set to 45, 'Start Z (mm)' set to 0, 'Delta X (mm)' set to 10, and 'Delta Z (mm)' set to 5. Another red circle highlights the 'MANUAL' control panel, which features a directional pad with arrows for X and Z movement, and buttons for 'START POSITION' and 'SAVE POSITION'. To the right, the 'FARADAY SENSOR' section shows a 'Measurement (pA)' of 2E+2. Below these sections is a table with columns for 'X Position (mm)', 'Z Position (mm)', and 'I (pA)'. The table contains several rows of data points. Labels with arrows point to the parameter settings and the manual control panel.

La caractérisation du canon à électrons impose des déplacements pas à pas, commandés manuellement. C'est ce que permet de faire le présent onglet :

1. Aller à une position donnée : *start X, start Z* > 
2. Se déplacer pas à pas : position de départ (*start X, start Z*) et taille des pas (*delta X, delta Z*) 
3. Piloter les pas avec :

Attention au sens de déplacement :

- +X amène le wafer vers le sas (-X vers la baie 2)
- +Z amène le wafer vers la porte (-Z vers le fond de la chambre)

NB : Le tableau central permettait d'enregistrer les mesures du capteur de Faraday pour différentes positions. On en se sert plus de cette fonction, le capteur de Faraday étant relié à un pico-ampèremètre extérieur.

9. Utilisation du canon à électrons

Se reporter au manuel du fabricant Kimball Physics pour plus de détails. **Attention : une mauvaise utilisation du canon peut l'endommager ou réduire sa durée de vie.**


Mettre sous tension le canon dans la baie, avec dans l'ordre :

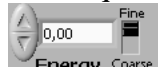
- Boîtier Kimball « Electron gun power supply » : Power ON puis High Voltage ON
- Boîtier « Glassman H.V. Power Supply » : Power ON puis High Voltage ON



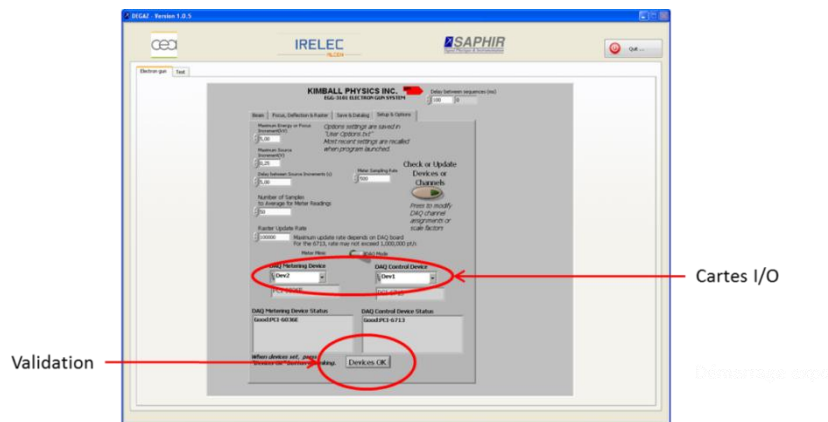
Lancer le logiciel DEGAZ : lien sur le bureau du pc Irelec, aller sur l'onglet « Electron gun ». On y trouve 4 onglets :

- Beam
- Focus, Deflection & Raster
- Save & Datalog
- Setup & Options

Remarque : les afficheurs sont représentés par  et les champs de réglage par



9.1. Setup & Options



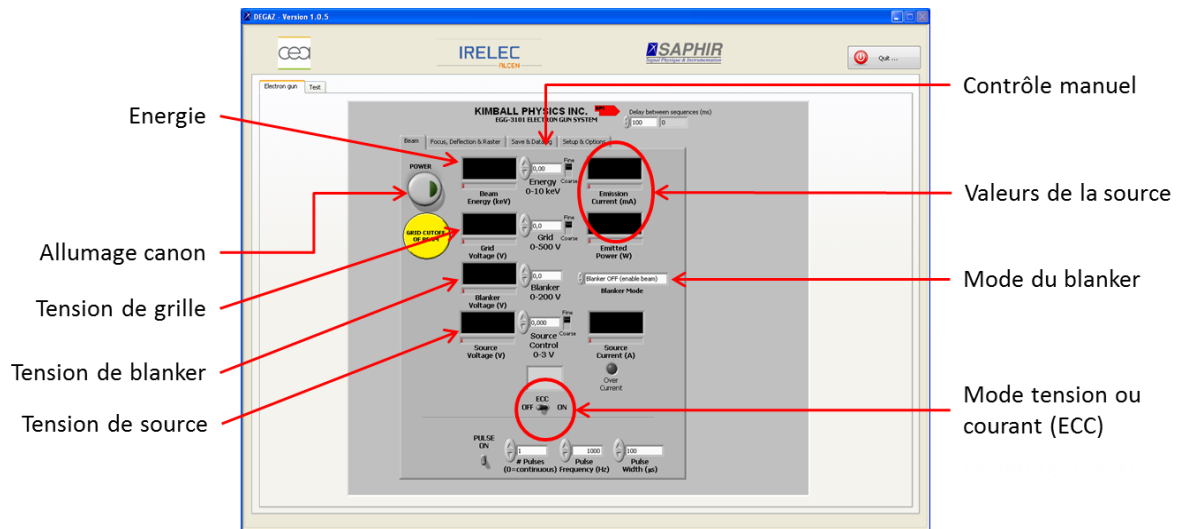
Les cases statuts des DAQ (carte I/O) clignotent en jaune et rouge.

Avec les listes déroulantes, attribuer « Dev1 » à DAQ Metering Device et « Dev2 » à DAQ Control Device. Puis activer avec « Devices ok ». Le clignotement doit s'arrêter.

Les autres paramètres sont réglés par défaut aux valeurs suivantes :

Paramètre	Valeur
Maximum energy or focus increment	5 kV
Maximum source increment	0.25 V
Delay between source increments	5 s
Number of samples to average for meter reading	50
Raster update rate	100000
Meter sampling rate	500
Meter mimic/DAQ mode	DAQ mode

9.2. Beam : allumage du canon



1. Cliquer sur le gros bouton "Power" (allumage du canon) : il devient vert.
2. Vérifier que tous les paramètres sont à 0 (énergie, grille, blanker, source).
3. Augmenter progressivement l'énergie jusqu'à la valeur voulue (5keV)
4. Se mettre en mode ECC : bouton « ECC » ON
5. Allumer le filament : « source control », courant de 0.050 mA (entrer la valeur, puis 'entrée')
6. Surveiller l'échauffement du filament sur l'onglet « Save & Datalog », cathode type « ES-044 Ta disc »
Attention : ne pas changer le type de cathode.
7. Augmenter très progressivement la source : « source control », par pas de 0.100 mA
Attention : entrer la valeur voulue et valider plutôt qu'incrémenter avec les boutons ▲ et ▼. Cela peut augmenter trop rapidement le courant.
8. Vérifier que le signal « overcurrent » ne s'allume pas en jaune. Si c'est le cas, baisser le courant ECC.

A chaque étape, surveiller l'augmentation progressive des paramètres sur les afficheurs correspondants.

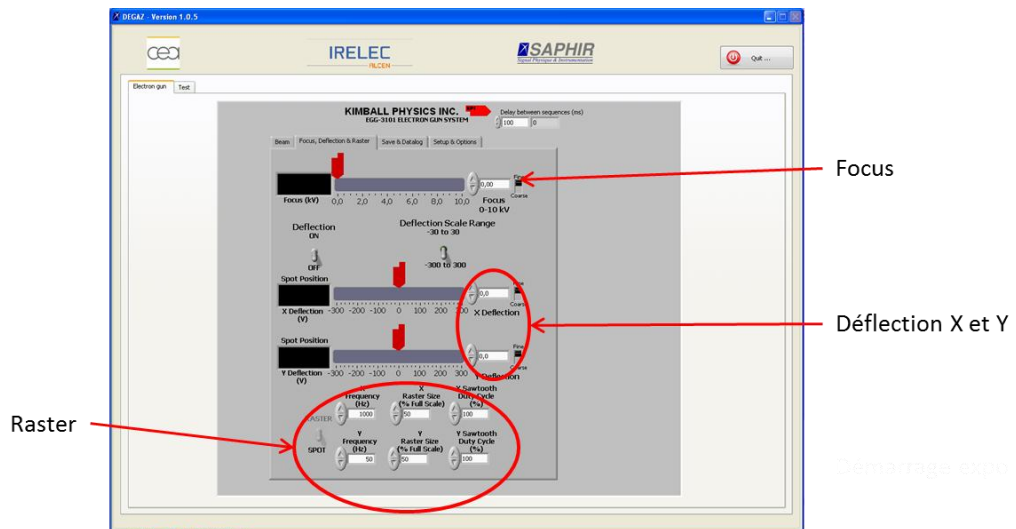
NB : les valeurs d'énergie et de courant de source voulues sont déterminées par les conditions des expériences réalisées.



Afin de préserver la durée de vie du filament, les valeurs de tension et courant de source ne doivent pas dépasser les valeurs suivantes :

Tension maximale ('source voltage') : $V = 1.75V$

Courant maximal ('source current') : $I = 3A$

9.3. Focus, Deflection & Raster : réglage du faisceau



Régler le faisceau par saisie numérique des valeurs dans les champs ou par incrémentation des boutons  et  :

1. Tension de focus
2. Tensions de déflection en X et Y, puis bouton « Deflection » ON
3. Dans le cas où l'on souhaite utiliser la fonction de balayage (« raster »), mettre le faisceau en mode « raster » et non plus « spot ». Puis régler les fréquences et largeurs de balayage et le duty cycle.

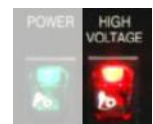
Eventuellement, surveiller la forme et position du faisceau sur l'écran phosphore situé sur le capteur de Faraday.

NB : les valeurs des tensions de focus, déflection et raster sont déterminées par l'état du faisceau, le point d'insolation visé et la surface de balayage désirée. Se reporter aux conditions d'expérience.

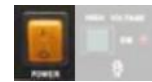
9.4. Arrêt du canon

Suivre la procédure d'arrêt ci-dessous pour ne pas endommager le canon :

- Mettre le faisceau en mode spot s'il était en mode « raster »
- Mettre les tensions Focus, Deflection et Blanker à 0 V
- Baisser graduellement le courant ECC jusqu'à 0 mA
- Baisser graduellement l'énergie jusqu'à 0 keV
- Désactiver le canon sur le logiciel : bouton vert "Power" OFF
- Attendre que toutes les tensions soient à 0
- Boîtier Kimball « Electron gun power supply » : High Voltage OFF (bouton rouge) (position **O**)



- Boitier Kimball « Electron gun power supply » : Power OFF (bouton vert) (position **O**)
- Boitier « Glassman H.V. Power Supply » : H.V. OFF
- Boitier « Glassman H.V. Power Supply » : Power OFF (position **O**)



Attendre 30 minutes que le canon refroidisse avant toute mise à l'atmosphère

10. Utilisation du capteur Faraday

Le capteur de Faraday permet de mesurer le courant atteignant le fond du capteur (cylindrique). Connaissant la surface du spot incident, on peut déduire la densité de courant, par exemple.

1. Allumer le pico-ampèremètre Keithley : ON puis « zero chk »
2. Aligner la Faraday cup sur le faisceau en déplaçant la table wafer (cf 9.3). S'aider de l'écran phosphore au besoin pour visualiser le faisceau, ou rechercher le maximum de courant
3. Lire le courant collecté par la Faraday cup sur le pico-ampèremètre (attention aux unités)


NB : le capteur supporte une puissance maximale de 4W, ce qui correspond, pour des électrons d'énergie 5keV, à un courant mesuré maximal $I_{FC} = 0.8 \text{ mA}$.

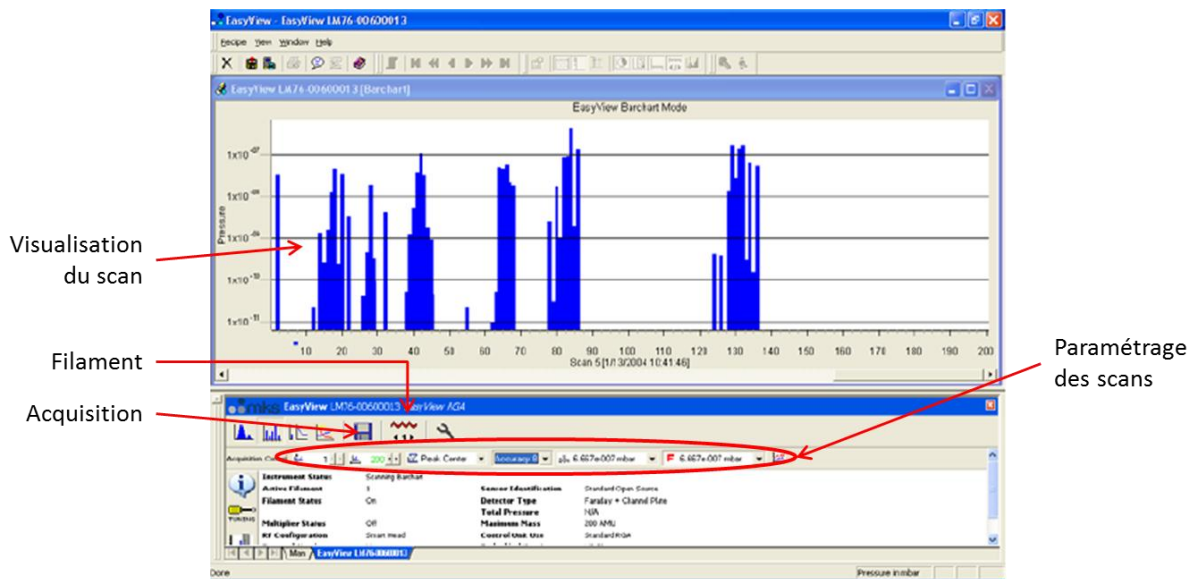
11. Utilisation du RGA





Se reporter au manuel d'utilisation du RGA et de son logiciel EasyView pour plus d'informations.

11.1. Mesure RGA

Le RGA est piloté par le logiciel EASYVIEW, installé sur le pc de la baie 1. Le lancer via le raccourci sur le bureau, ou *Démarrer > Programmes > EasyView*. Se connecter sur le RGA : onglet *Main > Sélectionner le RGA > Connect*

Se mettre dans le mode bar chart en cliquant sur l'icône . On obtient l'affichage suivant :




1. Allumer le filament (rouge : filament allumé) en cliquant sur l'icône 
 2. Laisser le filament chauffer et se stabiliser 15 minutes
 3. Vérifier la calibration : la pression totale calculée par le RGA doit être proche de la pression dans la chambre à la jauge. Si ce n'est pas le cas, se reporter au manuel pour faire une calibration.
 4. Paramétrer les scans
 - Masses scannées de 0 à 200 amu
 - Mode Peak average
 - Accuracy 3 (plus la précision est grande, plus le temps de scan est long)
 - Gain : voir en fonction de la taille des pics (ils ne doivent pas saturer)
 - Type de détecteur : voir en fonction de la taille des pics (ils ne doivent pas saturer)
 5. Lancer une acquisition en cliquant sur l'icône 
 6. Puis, paramétrer l'acquisition dans le pop-up qui s'affiche :
 - Début de l'acquisition : *from now onward*
 - Dossier de stockage : le créer à l'avance
 - Nom fichier : bien le détailler, cocher l'option *append date/time*
 7. Arrêter l'acquisition en cliquant sur l'icône 
 8. Arrêter le filament (bleu : filament éteint) en cliquant sur l'icône 
- Attention : attendre au moins 30 minutes après avoir éteint le filament pour le remettre sous atmosphère.**
9. Fermer le logiciel : désactiver le mode Bar Chart, puis *recipe > exit*

11.2. Calibration

Le spectromètre de masse mesure un courant ionique et non une pression réelle. Afin de convertir ce courant ionique en une pression, nous devons calculer un facteur d'étalonnage. Dans le mode de calibrage, l'utilisateur fournit la pression partielle effective d'un gaz donné et EasyView calcule le facteur d'étalonnage nécessaire pour convertir le courant ionique mesuré à cette pression.

1. Arrêter tout scan en cliquant sur l'icône du scan lancé (l'un des 4 suivants :



2. Pour afficher la page d'étalonnage, cliquez sur le bouton d'étalonnage 
3. Cliquez sur l'onglet <Faraday> pour accéder à la page de configuration de l'étalonnage du capteur Faraday.

Calculer la pression partielle réelle de l'eau (plus grand pic, masse 18) comme suit :

- Relever la pression partielle de l'eau donnée par le RGA
- Relever la pression totale donnée par le RGA (Sum of masses pressure)
- Calculer le % de la masse 18 sur cette pression totale
- Relever la pression totale réelle (jauge de pression)
- Appliquer ce % pour trouver la pression partielle réelle de l'eau

Pour commencer l'étalonnage, cliquez sur <Start>. Valider l'étalonnage avec <Next>, <Apply>, <Finish>.

4. Cliquez sur l'onglet <Multiplier> pour accéder à la page de configuration de l'étalonnage des multiplicateurs.

Choisir une masse d'étalonnage (la même que précédemment par exemple). Ne pas toucher au gain.

Pour commencer l'étalonnage, cliquez sur <Start>. Valider l'étalonnage avec <Next>, <Apply>, <Finish>.

12. Contrôles des paramètres du banc

Le but de ces contrôles est d'obtenir un suivi régulier des organes principaux de l'équipement : vide, table wafer et canon à électrons.

12.1. Description des contrôles

- Paramètres suivis

Fonction	Paramètre	Permet de vérifier...
Contrôle du vide	Vide limite	Condition générale du système de pompage
	Rate of Rise (RoR)	Test de remontée en pression : absence de fuites
	Scan RGA	Propreté de l'enceinte
Contrôle de la table wafer	Gap	Distance entre le wafer et le mimic
	Parallélisme	Parallélisme entre le wafer et le mimic
Contrôle du canon à électrons	Alignement du faisceau	Absence de perturbation magnétique
	Courant total faisceau	Etat de la cathode
	Diamètre spot	Mise en forme du faisceau

- Procédés de contrôle

Fonction	Paramètre	Méthode de contrôle
Contrôle du vide	Vide limite	Mettre la chambre sous vide pendant au moins 12h, sans wafer, sans étuvage. Relever la pression totale sur la jauge P_{ch} en mbars.
	Rate of Rise (RoR)	Mettre la chambre sous vide pendant au moins 12h, sans wafer, sans étuvage. Relever la pression totale initiale P_0 sur la jauge. Fermer à t_0 la vanne d'isolation de la pompe turbo de la chambre : <i>Clic vanne > close > entrée</i> Après un temps $t_F \geq 10$ minutes, relever la pression totale P_F . $RoR = \frac{P_F - P_0}{t_F - t_0} \text{ en mbars/min}$
	Scan RGA	Mettre la chambre sous vide pendant au moins 12h, sans wafer, sans étuvage. Lancer l'acquisition d'un scan RGA pour une durée de 5 scans minimum. Relever la valeur maximale atteinte par les pics pour les masses 45-200 amu.
Contrôle de la table wafer	Gap	Ventiler la chambre. Hors de la chambre, placer le mimic en métal sur le porte-mimic et y fixer le palpeur. Faire le zéro. Sortir le mimic en métal tout en laissant le palpeur bien en place. Fixer le support de mimic dans la chambre. Introduire un wafer en position ($X=0$; $Z=0$) et relever la valeur du palpeur h. $gap = h - 700 \text{ en } \mu\text{m}$
	Parallélisme	Placer un wafer dans la chambre sous vide. Pour $Z = 0$; -10 et +10, scanner le wafer de $X = -50$ à $X = +50$. Relever les valeurs des 3 capteurs capacitifs pour $X = -50$; -40 ; -30 ; -20 ; -10 ; 0 ; +10 ; +20 ; +30 ; +40 et +50. Relever pour chaque capteur, les valeurs minimales et maximales sur les 33 positions scannées et calculer le delta max entre ces deux valeurs. $\Delta C_1 = C_{1\ min} - C_{1\ max} \text{ en } \mu\text{m}$ <i>idem pour ΔC_2 et ΔC_3</i>
Contrôle du canon à électrons	Alignement du faisceau	Allumer le canon avec les paramètres suivants : <i>Energie = 5 keV</i> <i>ECC = 0.500 mA</i> <i>Focus = 2.3 kV</i> <i>Déflexion ON : X = 10V, Y=35V</i> <i>Grille, blanker et raster désactivés.</i> Déplacer la FC en X et Z et trouver les coordonnées (X_0 ; Z_0) de centrage de la FC sur le faisceau en s'aidant de l'écran phosphore.
	Courant total faisceau	Allumer le canon avec les paramètres suivants : <i>Energie = 5 keV</i> <i>ECC = 0.500 mA</i> <i>Focus = 2.3 kV</i> <i>Déflexion ON : X = 10V, Y=35V</i> <i>Grille, blanker et raster désactivés.</i> Placer le faisceau dans le collecteur de la Faraday cup en déplaçant cette dernière et en s'aidant de l'écran phosphore. Relever le courant total I_{FC} en μA .

Fonction	Paramètre	Méthode de contrôle
	Diamètre spot	<p>Allumer le canon avec les paramètres suivants :</p> <p>Energie = 5 keV ECC = 0.500 mA Focus = 2.3 kV Déflexion ON : X = 10V, Y=35V Grille, blanker et raster désactivés.</p> <p>Placer un wafer avec résine JSR-EP555 dans la chambre sous vide. Paramétrer un scan pas à pas avec :</p> <p>$\Delta X = \Delta Z = 8 \text{ mm}$ Speed = 2 mm/s Temps insolation/point = 100 ms *</p> <p>Exposer le wafer puis le développer avec du TMAH :</p> <p>Recuit : 60s, 110°C TMA238 : 60s Eau : 60s</p> <p>Mesurer le diamètre de 5 trous et faire une moyenne. $d = \text{moyenne} (d_1, d_2, d_3, d_4, d_5) \text{ en mm}$</p>

* Calcul du temps d'exposition : on considère les données approximatives suivantes :

Diamètre : 4 mm

Aire du spot : 0.13 cm²

Courant du faisceau pour ECC = 0.500mA : 170 μ A

Dose résine : 37.5 μ C/cm²

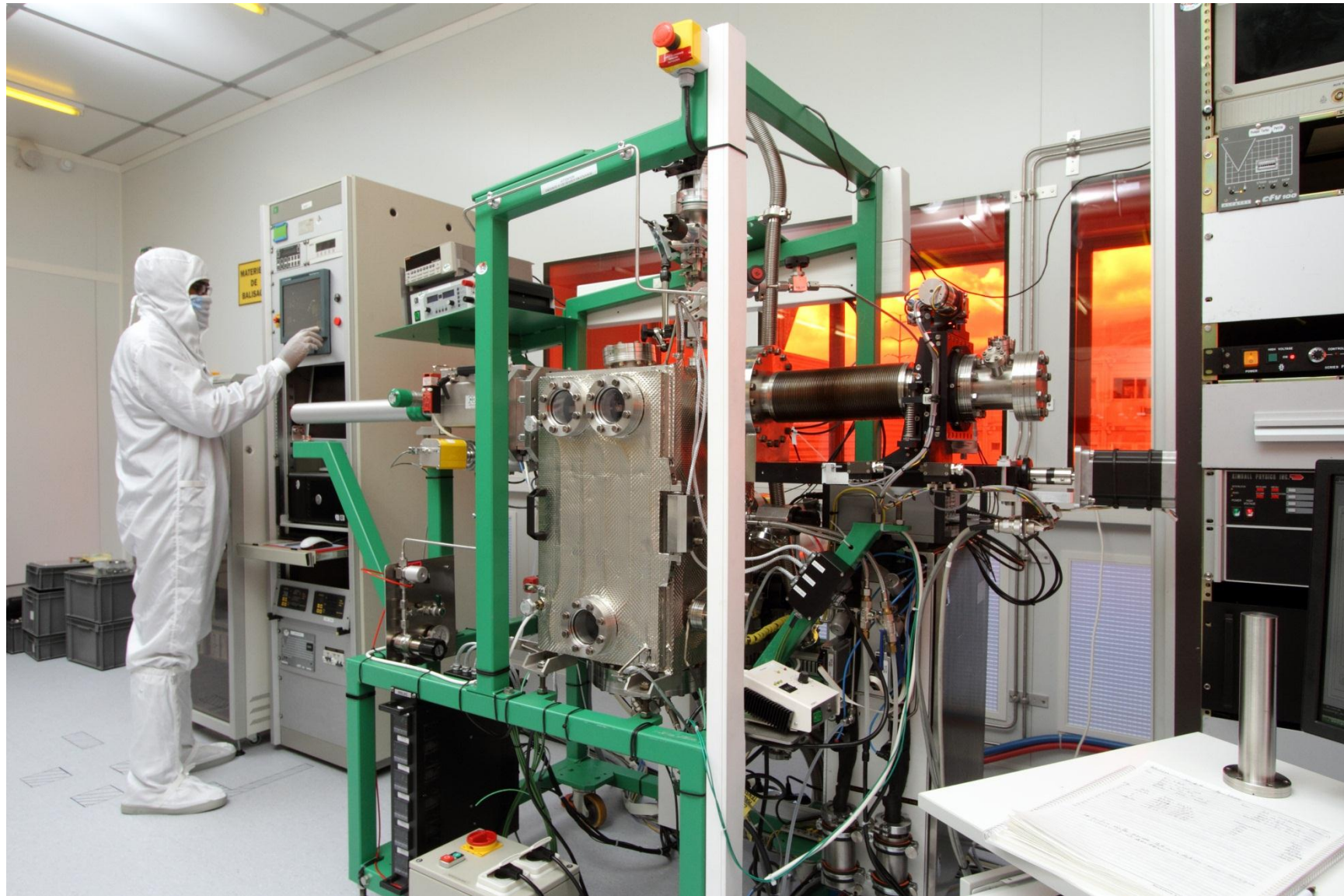
$T = D \times A / I = 28 \text{ ms}$

On majore afin de bien exposer en bordure de faisceau (gaussienne) et on choisit $T = 100 \text{ ms}$

12.2. Echantillonnage des contrôles

Fonction	Paramètre	Fréquence de contrôle
Contrôle du vide	Vide limite	1 fois/semaine
	Rate of Rise (RoR)	1 fois/mois après intervention sur les composants d'étanchéité
	Scan RGA	1 fois/mois après intervention potentiellement contaminante (graisse...)
Contrôle de la table wafer	Gap	1 fois/mois
	Parallélisme	1 fois/mois
Contrôle du canon à électrons	Alignement du faisceau	1 fois/mois
	Courant total faisceau	1 fois/mois
	Diamètre spot	1 fois/mois





Résumé

La lithographie électronique multifaisceaux (ou multi e-beam) en cours de développement est pressentie comme une alternative à la photolithographie 193 nm à immersion (193i nm) pour la production des circuits intégrés des nœuds technologiques avancés (14 nm et au-delà). Elle se présente également comme un concurrent potentiel à la photolithographie sous rayonnement EUV (13,5 nm) qui, elle aussi, est en cours de développement. Cependant, le développement de cette technologie doit faire face à plusieurs obstacles. Parmi eux, on a la contamination des optiques électroniques induite par le redépôt des molécules dégazées de la résine au cours de l'exposition. Ces dépôts conduisent à la croissance d'une couche carbonée en surface et à l'intérieur des trous de ces optiques. Cette couche de contamination a tendance à diminuer la transmission des optiques et, par conséquent, diminuer les performances lithographiques de l'outil (débit, uniformité des CD, rugosité, etc.). Il est donc indispensable de comprendre les mécanismes qui gouvernent le dégazage et la croissance de la couche de contamination afin d'être en mesure de prédire son rôle sur les dérives des procédés et de l'équipement. Tel a été l'axe conducteur de ces travaux de thèse. Dans un premier temps, nous avons réalisé l'état de l'art des travaux déjà effectués dans le cas de la technique de lithographie EUV. Ensuite, nous avons conçu et fabriqué un banc de tests et développé, en parallèle, les méthodologies permettant de réaliser les études de dégazage des résines et de contamination induite sur des dispositifs simulateurs d'optiques électroniques, appelés « mimics ». Puis, dans les conditions opératoires similaires à la plateforme Matrix développée par *MAPPER Lithography*, nous avons évalué le dégazage des résines de différentes formulations et mesuré la contamination induite par chacune de ces formulations sur les mimics à l'aide du banc de tests développé. Enfin, nous avons proposé un modèle analytique permettant de prédire la croissance du film de contamination à l'intérieur des trous du mimic en fonction des paramètres d'exposition.

Mots clés : dégazage, contamination, résine, lithographies électronique et EUV, optique électronique

Abstract

The development of multiple e-beam lithography equipment is foreseen as an alternative to the 193i nm immersion photolithography for the advanced technological node (less than 14 nm). This next generation lithography is a potential challenger to the EUV (13.5 nm) lithography which is also under development. However, this technology faces important challenges in controlling the contamination of the electron optics due to the adsorption of molecules outgassed from resist under exposure and the subsequent formation of a carbonaceous film on optics surface. This contamination layer can lead to the transmission loss of the optics and, consequently, degrade the tool lithographic performances (throughput, CD uniformity, Line Width Roughness, etc.). It is thus important to understand the resist outgassing and induced contamination mechanisms in order to predict their effect on the process drifts. That was the driver axis of these thesis works. Firstly, we performed the state of the art related to the works already published in the EUV lithography case. Secondly, we designed and built-up an experimental setup and developed, in parallel, the methods allowing to study the mechanisms of resist outgassing and induced contamination on electron optics simulators, called "mimic". Thirdly, we assessed the outgassing of several resist formulations in the same operating conditions as in the Matrix platform developed by *MAPPER Lithography*. We also measured the induced contamination layer on the mimics for each resist formulation using the developed experimental setup. And finally, we proposed an analytical model that allows to predict the contamination film growth inside mimic holes during exposure.

Keywords: outgassing, contamination, resist, e-beam and EUV lithography techniques, electron optic

Thèse réalisée dans le cadre d'un accord CIFRE entre les laboratoires CEA-LETI et LTM-CNRS 17, avenue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9 et la société STMicroelectronics 850, rue Jean Monnet, 38926 Crolles Cedex