



HAL
open science

Etude de procédés plasmas pour le retrait de résine implantée pour les filières CMOS et photonique

Marion Croisy

► **To cite this version:**

Marion Croisy. Etude de procédés plasmas pour le retrait de résine implantée pour les filières CMOS et photonique. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAT090 . tel-01766464

HAL Id: tel-01766464

<https://theses.hal.science/tel-01766464v1>

Submitted on 13 Apr 2018

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 LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : NANO ELECTRONIQUE ET NANO TECHNOLOGIES

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Marion CROISY

Thèse dirigée par Nicolas POSSEME, et
codirigée par Erwine PARGON et Cécile Jenny

préparée au sein du **Laboratoire CEA-Leti**,
du **Laboratoire LTM**
et de la société **STMicroelectronics**
dans l'**École Doctorale EEATS**

Etude de procédés plasmas pour le retrait de résine implantée pour les filières CMOS et photonique

Thèse soutenue publiquement le **14 décembre 2017**,
devant le jury composé de :

M. Christophe VALLEE

Professeur à l'Université Grenoble Alpes, Président du jury

M. Laïfa BOUFENDI

Professeur à l'Université d'Orléans, Rapporteur

M. Brice GAUTIER

Professeur à l'INSA Lyon, Rapporteur

M. Patrice RAYNAUD

Directeur de recherche au CNRS à Toulouse, Examineur

M. Jean-François DE MARNEFFE

Ingénieur de recherche à imec Leuven (Belgique), Examineur

Mme. Erwine PARGON

Chargée de recherche au CNRS à Grenoble, Co-directrice

Mme. Cécile JENNY

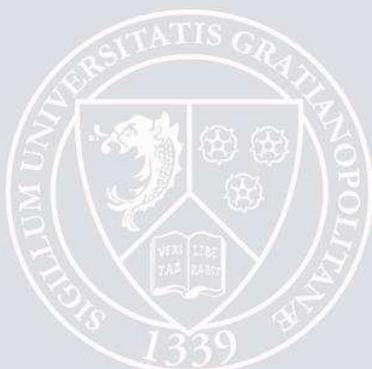
Ingénieure de recherche à STMicroelectronics Crolles, Co-encadrante

M. Nicolas POSSEME

Ingénieur de recherche au CEA-Leti à Grenoble, Directeur de thèse

M. Alain Campo

Ingénieur de recherche au CEA-Leti à Grenoble, Invité



Résumé de la thèse

Les filières avancées CMOS et photonique nécessitent des procédés d'implantation utilisant des conditions beaucoup plus agressives en terme de dose et d'énergie que pour les générations de dispositifs précédentes. Cela n'est pas sans conséquences sur les étapes technologiques suivantes notamment l'étape de retrait de la résine implantée par plasma. En effet, pendant l'implantation, la résine subit le bombardement des ions et une couche modifiée appelée « croûte » se forme à la surface. Il est difficile de retirer cette couche sans laisser de résidus et sans consommer les matériaux en présence avec les procédés de retrait actuels et les chimies conventionnelles. Ce travail de thèse se concentre dans un premier temps sur la caractérisation de la résine implantée afin de comprendre les modifications induites par l'implantation dans la résine et la mise en place d'un protocole expérimental pour étudier ces résines. Le phénomène prépondérant observé est la réticulation de la résine ainsi qu'une diminution de la quantité d'oxygène et d'hydrogène contenus dans la résine ce qui a pour conséquence une augmentation de sa densité et de sa dureté. Fort de cette compréhension, les procédés de retrait de la résine plasma par les chimies conventionnelles ou de nouvelles chimies ont été étudiés, le but étant de ne pas laisser de résidus, d'avoir le minimum d'impact sur les substrats et d'atteindre une vitesse de retrait la plus rapide possible. Les chimies oxydantes ont montré les plus grandes vitesses de retrait mais des résidus de SiO_2 provenant de la pulvérisation du substrat sont toujours présents. Au contraire, les chimies réductrices sont efficaces pour retirer les résidus mais ont une vitesse de retrait plus faible. Avec ces chimies contenant de l'hydrogène, deux phénomènes ont pu être observés : le popping et le blistering qui correspondent respectivement à la formation de bulles dans la résine et dans le substrat. Ces phénomènes ont été étudiés et des solutions ont été apportées.

Abstract

Stripping photoresist after High Dose Implantation (HDI) is becoming a critical step with the increase of both implantation acceleration energy and dose. During this step, the photoresist is bombarded by the ions and a modified layer called "crust" is formed at the surface. This layer is difficult to remove with current processes and plasma chemistries without leaving residues and damaging the materials in presence. This study focuses first on the implanted photoresist characterization to understand the photoresist modifications induced by the implantation on the setting of robust experimental protocols. The major phenomenon observed is the resist crosslinking with a decrease of the oxygen and hydrogen content which results in an increase of photoresist density and hardness. Thanks to this understanding, the dry strip process using standard or alternative chemistries has been studied in terms of residues removal efficiency, impact on substrate and ashing rate. The oxidative chemistries allow to achieve the highest ashing but some SiO_2 residues coming from substrate sputtering remain. On the contrary, the reductive chemistries are efficient to remove residues but the ashing rate is lower. Besides with such chemistries containing hydrogen, two phenomena are observed: photoresist popping and blistering in the silicon substrate. These issues are studied and solutions are proposed.

Remerciements

Je souhaite commencer ce manuscrit en remerciant toutes les personnes qui ont contribué (de plus près ou de plus loin et du début à la fin) à ce travail de thèse.

Je remercie en premier lieu les membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail. Merci à Christophe Vallée d'avoir présidé ce jury, à Laïfa Boufendi et Brice Gautier pour leurs rapports constructifs et enfin à Patrice Raynaud et Jean-François de Marneffe pour leurs questions pertinentes lors de la soutenance.

Je tiens à remercier ensuite, Isabelle Thomas pour m'avoir accueillie au sein de l'équipe R&D gravure de ST Crolles et Claire Richard dans l'équipe MEOL/DIEL. Je voudrais aussi remercier Sébastien Barnola pour son accueil au laboratoire LGRA.

Je remercie également mon directeur de thèse Nicolas Possémé pour avoir suivi ce travail et pour sa disponibilité pendant la rédaction malgré l'éloignement. Merci aussi à Erwine Pargon qui a co-dirigé cette thèse pour son implication pendant ces trois ans, pour tout le temps qu'elle m'a consacré et pour m'avoir poussée à faire toujours mieux. Je remercie également mon encadrant au CEA-Leti Alain Campo pour son implication dans cette thèse. Cette thèse n'aurait pas été la même dans Cécile qui a assuré le suivi tous les jours de ces 3 années, je te remercie pour toutes tes explications, ta patience et le soutien pendant les moments difficiles de la thèse. Je suis d'autant plus ravie de continuer à travailler avec toi. Je remercie aussi Claire pour avoir participé à l'encadrement de cette thèse et pour ses bonnes idées.

Je remercie ensuite toutes les personnes qui ont contribué à ce travail de thèse : Alisée, Laurène et Fabrice de l'équipe litho, Francesco Abbate et Denis Guiheux pour les caractérisations à ST. Du côté de CEA, je remercie Denis Mariolle et Christophe Poulain pour les manips et nos discussions sur la nanoindentation, Névine Rochat et Christophe Licitra pour les caractérisations et bien sûr Maryline la reine de l'AFM.

Je continue ces remerciements avec toutes les personnes qui m'ont permis d'arriver jusqu'au bout dans la bonne humeur.

Je commence bien évidemment donc par remercier toute l'équipe gravure R&D : Sylvie, Sabrina, Délia et Cécile (un box de filles au top), Pierre, Séb, Nolween, Fred, Jean-Seb, Hugo, Philippe, Marc, Laurent, Fanny (pour les mimes heureusement qu'on a encore le temps de s'entraîner), Mélisa, Jérôme, Romu, Olivier, Pathé, Pascal, François, Emilie, Florian, Salma et Ludovic. Mention spéciale pour les etch girls Emeline et Linda que je remercie pour leur soutien car rien de tel pour tenir le coup que courir, nager, crossfiter (au parc de Crolles bien sûr) et pique-niquer avec vous. Je remercie également Cristina et Léa de l'équipe eng pour leur sympathie et les discussions dry strip.

La thèse n'aurait aussi pas été la même sans le mercredi CEA avec Vins, Fred, Latifa, Christelle, Patricia, Yann, Jason, Sana, Samia, Rémi. Merci à Lamia et Guillaume pour leur soutien spécial thésards en galère et à Shayma pour son super coaching rédaction de thèse et pour sa bonne humeur. Je n'oublie pas les anciens qui m'ont beaucoup aidée au début de la thèse : Mokrane, Onintza et les meilleurs élèves chti du monde Aurélien et Maxime. J'en profite

aussi pour remercier Amine le dernier de la team BAV (courage la fin est proche). Enfin, je remercie Lolo le danseur spécialiste XPS pour... tout 😊.

Je veux aussi remercier ma famille et en particulier mes parents et François pour leur soutien indéfectible durant ces trois années.

Table des matières

Chapitre 1 : Introduction

<i>I. Contexte général : la microélectronique</i>	2
I.A. Retour sur l’histoire du transistor et du circuit intégré.....	2
I.B. La microélectronique dans le bassin grenoblois.....	5
I.C. Intégrations et dispositifs	6
<i>I.C.1. Le transistor et la technologie CMOS</i>	6
<i>I.C.2. La photonique</i>	9
<i>II. La formation des zones implantées</i>	12
II.A. La photolithographie.....	12
II.B. L’implantation ionique.....	12
II.C. Les procédés de retrait du masque en résine.....	14
<i>II.C.1. Le retrait par plasma</i>	14
<i>II.C.2. La gravure humide</i>	16
<i>III. Les défis liés au retrait de la résine implantée par plasma</i>	17
III.A. Les spécifications du procédé de retrait de la résine	17
III.B. Etat de l’art sur la caractérisation de la résine implantée	18
<i>III.B.1. Modélisation de la résine implantée</i>	18
<i>III.B.2. Caractérisation physico-chimique de la résine</i>	19
<i>III.B.3. Réorganisation de la résine et propriétés mécaniques</i>	20
III.C. Etat de l’art sur les chimies plasma utilisées pour le retrait de la résine implantée.....	21
<i>III.C.1. Les chimies oxydantes</i>	22
<i>III.C.2. Les chimies réductrices</i>	22
<i>III.C.3. Les chimies fluorées</i>	23
<i>III.C.4. Effet de l’azote</i>	24
<i>III.C.5. Défectivité</i>	26
III.D. Optimisations du procédé proposées dans la littérature	26
<i>III.D.1. Effet des paramètres du procédé</i>	27
<i>III.D.2. Procédés alternatifs</i>	28
<i>IV. Objectifs et démarche de la thèse</i>	29
<i>Références utilisées dans le chapitre 1</i>	31

Chapitre 2 : Dispositif expérimental

<i>I. Préparation des échantillons</i>	35
I.A. La photolithographie	35
<i>I.A.1. Les résines</i>	35
<i>I.A.2. Le procédé de photolithographie</i>	36
<i>I.A.3. Les motifs</i>	38
I.B. L'implantation.....	38
I.C. Le retrait par plasma.....	40
<i>I.C.1. Présentation de l'équipement utilisé</i>	40
<i>I.C.2. Les paramètres utilisés et les chimies disponibles</i>	41
<i>I.C.3. Le système de détection de fin d'attaque</i>	42
I.D. Le nettoyage humide	43
I.E. L'étape de recuit	44
<i>II. Les techniques de caractérisation</i>	45
II.A. Analyse thermique de la résine	45
II.B. Etude morphologique et dimensionnelle.....	46
<i>II.B.1. Interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon</i>	46
<i>II.B.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	47
<i>II.B.3. Microscopies électroniques en transmission (MET et METB)</i>	48
<i>II.B.4. Analyse dispersive en énergie (EDX)</i>	49
<i>II.B.5. Microscopie à force atomique (AFM)</i>	50
<i>II.B.6. Ellipsométrie</i>	52
II.C. Caractérisations physicochimiques	52
<i>II.C.1. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)</i>	52
<i>II.C.2. Spectroscopie des électrons Auger</i>	56
<i>II.C.3. Spectroscopie infrarouge (FTIR et ATR)</i>	57
<i>II.C.4. Spectroscopie de masse à ionisation secondaire (SIMS)</i>	59
<i>II.C.5. La réflectométrie de rayons X (XRR)</i>	60
II.D. Propriétés mécaniques	61
<i>III. Les simulations (SRIM)</i>	64
<i>Références utilisées dans le chapitre 2</i>	66

Chapitre 3 : Etude préliminaire d'une résine implantée : caractérisations et retrait par plasma

<i>I. Caractérisation de la résine implantée.....</i>	68
I.A. Caractérisation physique de la résine implantée	68
I.A.1. Épaisseur de la croûte et densité.....	68
I.A.2. Rugosité de la résine	73
I.A.3. Propriétés mécaniques de la résine implantée.....	75
I.B. Caractérisation chimique de la résine implantée	78
I.B.1. METB-EDX	78
I.B.2. ToF-SIMS	79
I.B.1. Spectroscopie infrarouge	82
I.B.2. XPS.....	83
I.C. Comparaison des résultats expérimentaux avec les données simulées.....	84
I.C.1. Mise en place des simulations.....	84
I.C.2. Résultats des simulations	85
I.D. Conclusion sur la caractérisation de la résine	88
<i>II. Etude du retrait de la résine par un plasma.....</i>	89
II.A. Retrait de la résine non implantée.....	89
II.A.1. Effet de la température.....	89
II.A.2. Vitesse de retrait en fonction de la chimie utilisée.....	92
II.A.3. Effet du plasma sur la résine non implantée.....	94
II.B. Retrait par voie sèche de la résine implantée	95
II.B.1. Effet des chimies sur la croûte	95
II.B.2. Effet des chimies sur des motifs de résine implantée	96
II.C. Consommation du substrat pendant le procédé de retrait de la résine	97
<i>Conclusion.....</i>	101
<i>Références utilisées dans le chapitre 3.....</i>	102

Chapitre 4 : Efficacité du retrait de résine implantée par plasma et caractérisation des résidus

<i>I. Observation des résidus après le retrait de la résine par plasma et le nettoyage humide</i>	105
I.A. Comparaison de l'efficacité des chimies classiques : N_2H_2 et O_2/N_2	105
I.B. Influence des autres chimies plasma sur les résidus.....	109
I.C. Origine des résidus	112
I.D. Influence des temps d'attente sur les résidus	113
I.E. Observation des résidus avec une autre résine	115
<i>II. Mécanisme de formation des résidus noirs</i>	117
II.A. Caractérisation des résidus « gouttes noires »	117
II.B. Mécanisme de formation des résidus noirs	121
<i>III. Mécanisme de formation des résidus filiformes</i>	123
III.A. Caractérisation des résidus filiformes	123
III.B. Mécanisme de formation des résidus filiformes	127
<i>Conclusion et perspectives</i>	130
<i>Références utilisées dans le chapitre 4</i>	131

Chapitre 5 : Etude du phénomène de popping

<i>I. Le phénomène de popping</i>	135
I.A. Description du popping.....	135
I.B. Le popping : ce que dit la littérature.....	136
I.C. Mécanisme de formation du popping.....	137
<i>II. Influence du procédé de retrait par plasma sur le popping</i>	138
II.A. Influence de la température.....	138
II.B. Influence de la chimie plasma utilisée	140
II.B.1. Cas des chimies classiques : N_2H_2 et O_2/N_2	141
II.B.2. Effet du CF_4	142
II.B.3. Cas des chimies dérivées.....	144
<i>III. Effet des paramètres l'implantation sur le popping</i>	145
III.A. Influence de l'énergie	145
III.B. Modification de la résine implantée en fonction de la dose	146
<i>Conclusion et perspectives</i>	153
<i>Références utilisées dans le chapitre 5</i>	155

Chapitre 6 : Etude du phénomène de blistering

<i>I. Description du phénomène.....</i>	<i>159</i>
I.A. Caractérisation des blisters et impact des paramètres d'implantation.....	160
I.A.1. Impact de l'espèce implantée.....	160
I.A.2. Impact de la dose d'implantation	163
I.A.3. Influence de l'énergie d'implantation	164
I.B. Discussion sur le mécanisme de formation des blisters	165
<i>II. Les solutions permettant de retarder la formation des blisters.....</i>	<i>170</i>
II.A. Optimisation du procédé plasma.....	170
II.B. Modification de l'intégration : ajout d'une couche d'oxyde.....	172
II.C. Pré-amorphisation du substrat.....	173
<i>Conclusions and perspectives</i>	<i>176</i>
<i>Références utilisées dans le chapitre 6.....</i>	<i>177</i>

Conclusion générale et perspectives

Chapitre 1

Introduction

I. Contexte général : la microélectronique	2
I.A. Retour sur l’histoire du transistor et du circuit intégré.....	2
I.B. La microélectronique dans le bassin grenoblois.....	6
I.C. Intégrations et dispositifs	6
I.C.1. Le transistor et la technologie CMOS.....	6
I.C.2. La photonique.....	9
II. La formation des zones implantées	12
II.A. La photolithographie.....	12
II.B. L’implantation ionique.....	12
II.C. Les procédés de retrait du masque en résine.....	14
II.C.1. Le retrait par plasma	14
II.C.2. La gravure humide.....	16
III. Les défis liés au retrait de la résine implantée par plasma	17
III.A. Les spécifications du procédé de retrait de la résine	17
III.B. Etat de l’art sur la caractérisation de la résine implantée	18
III.B.1. Modélisation de la résine implantée	18
III.B.2. Caractérisation physico-chimique de la résine	19
III.B.3. Réorganisation de la résine et propriétés mécaniques	20
III.C. Etat de l’art sur les chimies plasma utilisées pour le retrait de la résine implantée.....	21
III.C.1. Les chimies oxydantes	22
III.C.2. Les chimies réductrices	22
III.C.3. Les chimies fluorées	23
III.C.4. Effet de l’azote	24
III.C.5. Défectivité.....	26
III.D. Optimisations du procédé proposées dans la littérature	26
III.D.1. Effet des paramètres du procédé.....	27
III.D.2. Procédés alternatifs.....	28
IV. Objectifs et démarche de la thèse	29
Références utilisées dans le chapitre 1	31

Ce premier chapitre permet de présenter le contexte général de l'étude en commençant par un historique et une description des principes généraux de la microélectronique et de la photonique. Les principaux procédés concernés par cette thèse sont ensuite explicités pour comprendre les différentes problématiques et les enjeux. Cette introduction comprend également un récapitulatif de l'état de l'art pour les différents axes de l'étude. Enfin, les objectifs de la thèse sont énoncés ainsi que les différentes voies de travail détaillées dans les chapitres suivants.

1. Contexte général : la microélectronique

De nos jours, l'utilisation des circuits intégrés (IC) ne se cantonne plus uniquement aux ordinateurs : on les retrouve dans tous les objets de la vie quotidienne du smartphone à la voiture en passant par la machine à laver et ce phénomène s'amplifie encore avec l'arrivée de l'internet des objets (IoT). Depuis son avènement, la taille des transistors constituant les circuits intégrés est de plus en plus petite et les coûts de production de moins en moins élevés.

1.A. Retour sur l'histoire du transistor et du circuit intégré

Le concept du transistor à effet de champ a été mis au jour par J.E. Lilienfeld dans les années 20 sans qu'aucune preuve de réalisation fonctionnelle n'ait été trouvée. L'ère de la microélectronique ne débute donc réellement qu'en 1948 avec la fabrication du premier transistor bipolaire sur substrat germanium par John Bardeen, William Shockley et Walter Brattain [1] récompensés en 1956 par un prix Nobel. Le premier transistor à effet de champ verra quant à lui le jour en 1959 grâce à John Atalla et Dawon Kahng [2]. En parallèle, le premier circuit intégré est fabriqué par Kilby en 1958. Il faudra cependant attendre 1971 pour que l'entreprise Intel élabore le premier micro-processeur de l'histoire.

La suite des développements effectués dans la 2^{ème} moitié du XX^{ème} siècle a consisté à diminuer les dimensions physiques des transistors afin d'augmenter continuellement les performances des dispositifs et réduire les coûts de fabrication respectant ainsi la devise « smaller, faster, cheaper » (plus compact, plus performant et de moins en moins cher). L'industrie de la microélectronique continue à évoluer très rapidement au grès des progrès technologiques et des besoins des consommateurs. On estime en effet qu'en 2012, un consommateur utilise environ 250 circuits électroniques par jour soit près de 5 milliards de transistors.

La miniaturisation et donc la multiplication de la densité des transistors sur une puce a été prédite à l'origine par le cofondateur d'Intel Gordon Moore en 1965 (*FIGURE 1*) [3]. Ces prédictions ont donné naissance à la célèbre loi de Moore selon laquelle une nouvelle

technologie sera créée tous les deux ans en intégrant une diminution de moitié de la surface occupée par les transistors. La tendance donnée par cette loi a pu être respectée jusque dans les années 2000 grâce aux avancées réalisées dans les domaines de la photolithographie et des procédés de transfert de motifs notamment.

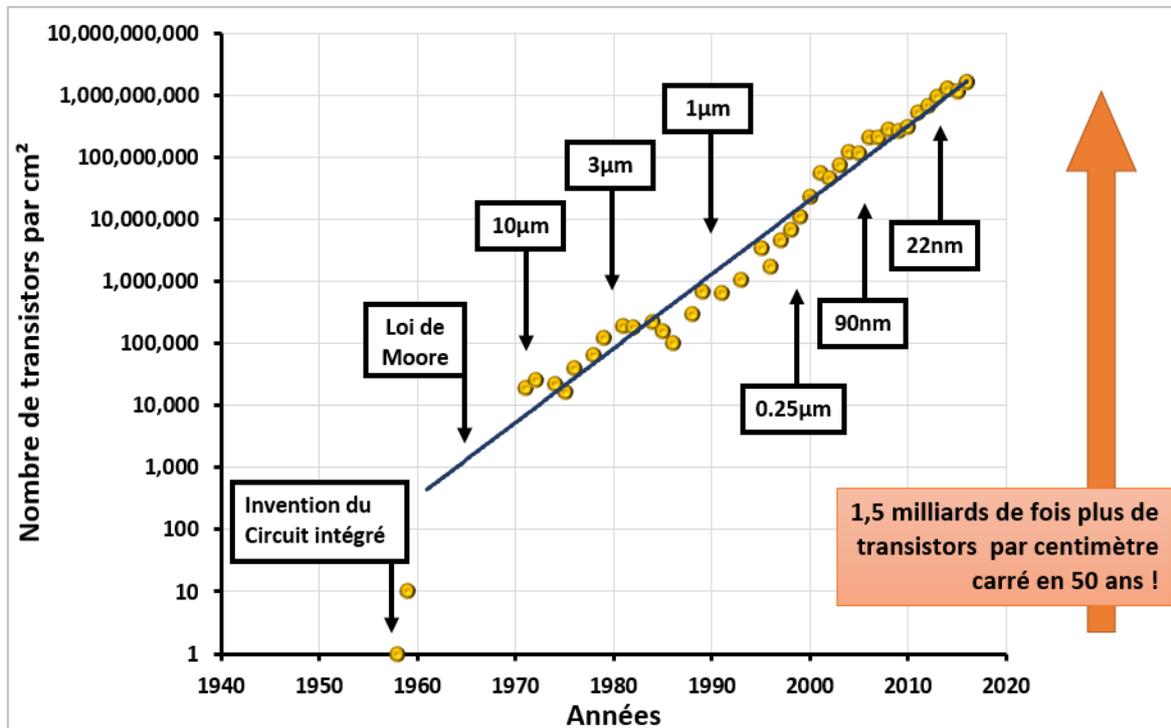


FIGURE 1. Loi de Moore

Pour tenter de suivre l'évolution prédite par la loi de Moore, des recommandations sont publiées chaque année depuis 1992 (FIGURE 2) dans l' « International technology roadmap for semiconductor (ITRS) ». Elles concernent principalement le dimensionnement des nouveaux nœuds technologiques caractérisés par leur dimension critique et les performances attendues. Cependant, les spécifications dimensionnelles de l'ITRS se sont trouvées de plus en plus difficiles à atteindre. En effet, on estime que l'architecture planaire classique atteint ses limites en dessous du nœud 20 nm à cause des effets quantiques. Il faut donc trouver des nouvelles architectures et utiliser de nouveaux matériaux (SiGe ou III/V) pour atteindre des performances équivalentes au nœud technologique visé par l'ITRS. Le but de ces nouvelles technologies est également de pallier aux sources de défaillance des architectures planaires utilisées jusqu'à présent, à savoir le courant de fuite induit par la diminution de l'épaisseur d'oxyde de la grille, le contrôle électrostatique effectué par cette grille et les effets de canaux courts [4].

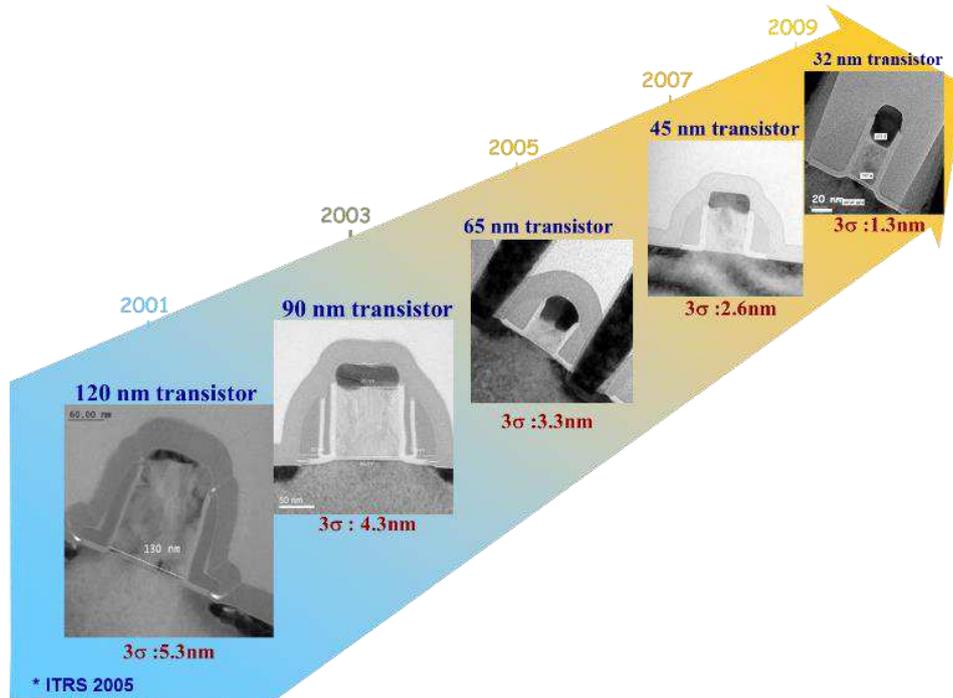


FIGURE 2. Evolution de la taille des transistors dans les années 2000 selon l'ITRS de 2005

Plusieurs solutions ont été mises en place au cours des développements notamment la siliciuration depuis les années 80 pour diminuer les résistances parasites, l'introduction de contraintes pour augmenter la mobilité des porteurs de charge dans le canal de conduction et l'utilisation de matériaux high k pour remplacer l'oxyde de grille [5].

Une des solutions trouvées pour atteindre les performances dictées par l'ITRS est d'optimiser l'architecture du circuit intégré. On peut citer notamment le développement des structures 3D avec le basculement des industriels vers la technologie FinFET comme Intel en 2011 pour le nœud 22nm suivi par Samsung, TSMC, IBM et GlobalFoundries pour le 16/14 nm. Dans cette architecture (FIGURE 3.a), un aileron (appelé « fin ») en silicium est entouré par la grille ce qui permet un bon contrôle du canal de conduction. Ce dispositif permet d'atteindre des bonnes performances à faible courant mais le coût de fabrication est élevé. La seconde architecture prometteuse est une solution planaire utilisant un substrat FDSOI (« Fully Depleted Silicon on Insulator ») présenté sur la FIGURE 3.b. Ce nouveau substrat, commercialisé par la société Soitec, est constitué d'une fine couche de silicium sur un oxyde enterré appelée BOx (pour « buried oxide »). Cet agencement permet de confiner le canal de conduction entre deux oxydes (l'oxyde de grille et le BOx) et de limiter les fuites verticales de courant. Les performances sont ainsi améliorées et la densité des transistors peut être augmentée. La fabrication de ces substrats SOI reste cependant coûteuse.

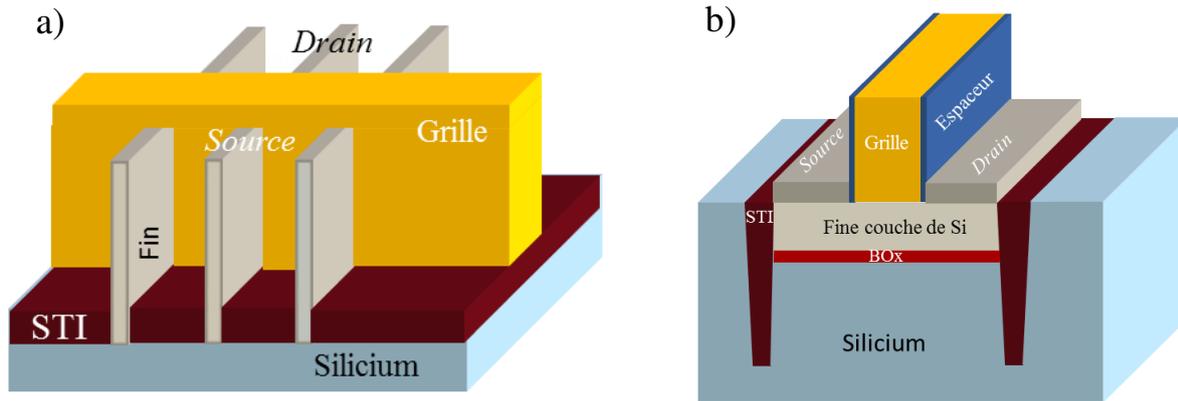


FIGURE 3. Schéma 3D des structures a) FinFET et b) FDSOI

En 2016, une nouvelle technologie à base de nanofils en Si et SiGe est également explorée au CEA-Leti pour atteindre les nœuds 7 et 5 nm [6].

En parallèle de ces nouvelles architectures, des technologies dérivées se développent. C'est le principe de « More than Moore ». Il s'agit d'ajouter sur la puce de nouvelles fonctions non digitales comme des dispositifs radiofréquence, des mémoires embarquées, des capteurs d'image ou encore des systèmes microélectromécaniques couramment appelés MEMS. On peut également citer la technologie « photonique » qui permet d'intégrer des fonctions photoniques aux circuits électroniques à l'échelle de la plaque de silicium (FIGURE 4). Des détails sur cette technologie seront apportés dans la section I.C.2.

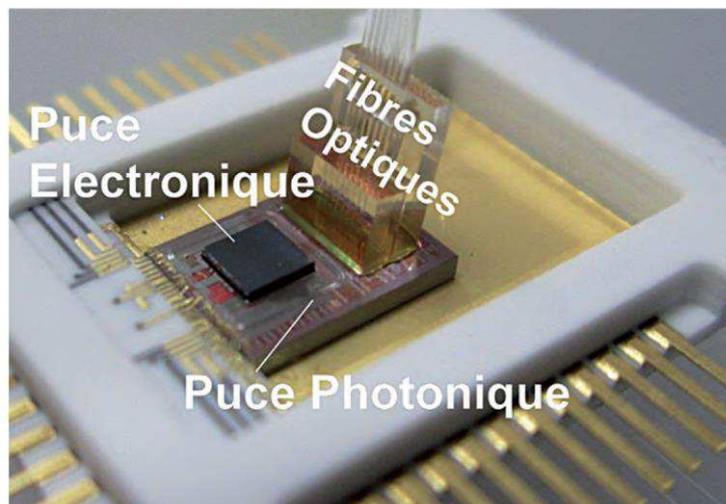


FIGURE 4. Exemple d'assemblage d'une puce électronique et d'une puce photonique (Source STMicroelectronics)

1.B. La microélectronique dans le bassin grenoblois

Malgré la domination américaine (menée par Intel et IBM) et asiatique (TSMC et Samsung) sur le domaine des semi-conducteurs, les activités de développement et de fabrication sont également présentes dans le monde entier et notamment en France. Le développement de la microélectronique dans l'hexagone a été initié par le Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) à Grenoble dans les années 60 avec en particulier la création du Laboratoire d'Électronique et de Technologies de l'Information (Leti) en 1967. C'est également sur le site grenoblois du CEA qu'est fondé en 2000 le Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM) du CNRS qui travaille en étroite collaboration avec le Leti.

Les industriels du secteur ont aussi contribué au développement de la microélectronique en France avec par exemple l'alliance entre le groupe français Thomson Semi-conducteurs et le groupe italien SGS Microelettronica en juin 1987 qui donnera naissance à STMicroelectronics en 1998. L'entreprise devient par la suite un fabricant mondial de semi-conducteurs qui conçoit, développe, fabrique et commercialise une vaste gamme de circuits intégrés et de composants. Ces derniers sont utilisés dans de nombreuses applications telles que les télécommunications (40%), l'électronique grand public (12%), les périphériques informatiques (13%), l'automobile (12%), les applications industrielles (8%) et la distribution (15%).

C'est dans cette synergie de la microélectronique grenobloise que se déroule cette thèse CIFRE rassemblant l'entreprise STMicroelectronics, le CEA-Leti et le LTM (CNRS).

1.C. Intégrations et dispositifs

Deux types de technologies ont été étudiés dans ce travail de thèse : la technologie CMOS de type 28 nm et la technologie photonique. Le fonctionnement de ces dispositifs et les étapes de fabrication sont détaillés dans les paragraphes suivants.

1.C.1. Le transistor et la technologie CMOS

La fabrication d'un circuit intégré nécessite plusieurs centaines d'étapes notamment des dépôts (de métal ou d'oxyde), de l'implantation ionique, de la lithographie pour définir les motifs sur la plaque, de la gravure (sèche ou humide) et du polissage pour enlever l'excès de matière. Cette construction (présentée *FIGURE 5*) est divisée en deux grandes parties appelées Front End Of Line (FEOL) et Back End Of Line (BEOL). La première partie regroupe la fabrication des transistors et des parties actives de la puce et la seconde celle des lignes métalliques et des interconnexions qui permettent le passage du courant entre les transistors.

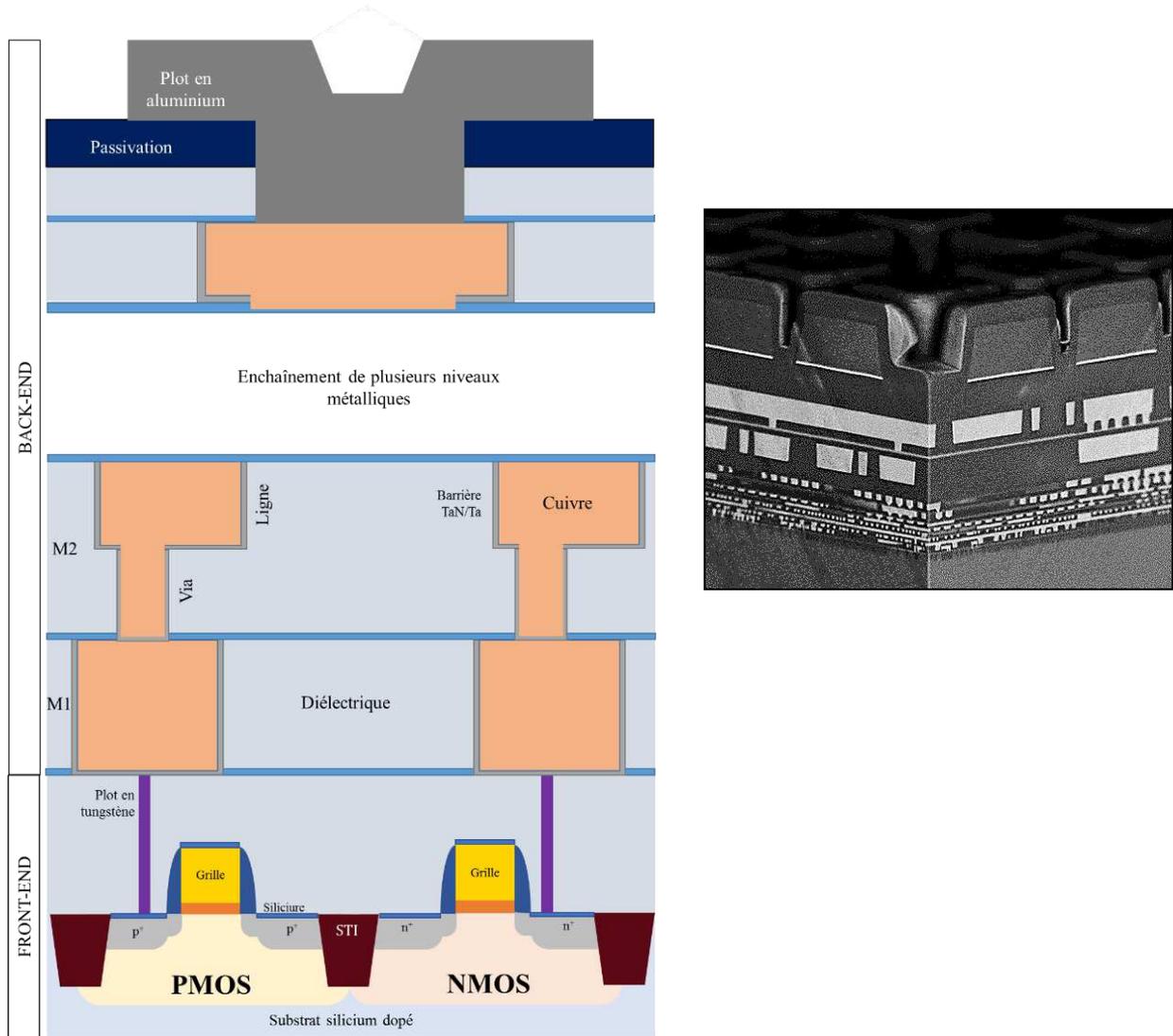


FIGURE 5. Schéma et vue en coupe de l'architecture d'un circuit intégré

Fonctionnement d'un transistor

Le transistor MOSFET se comporte comme un interrupteur composé de trois électrodes : la grille, la source et le drain (FIGURE 6). Ces deux dernières sont des réservoirs de charges formés par implantation du substrat. De son côté la grille permet de piloter la commutation entre l'état bloqué et l'état passant du transistor en contrôlant le canal de conduction situé sous l'oxyde de grille entre la source et le drain. En effet, ce canal est créé par le champ électrique vertical qui traverse la capacité MOS (Metal Oxyde Semi-conducteur d'où l'appellation transistor à « effet de champ ») et qui est induit par la tension appliquée sur la grille. Il existe deux types de transistors qui dépendent du type de porteurs de charge dans le canal de conduction. On parlera de transistor de type n ou NMOS quand il s'agit d'électrons et dans ce cas, le transistor sera conducteur si la tension appliquée sur la grille est positive. Au contraire, lorsque la conduction se fait par les trous il s'agit d'un transistor de type p ou PMOS

qui sera conducteur pour une tension de grille négative. Il faut également noter que le substrat en silicium présent sous le canal de conduction est dopé de façon opposée à la source, au drain et à ce canal.

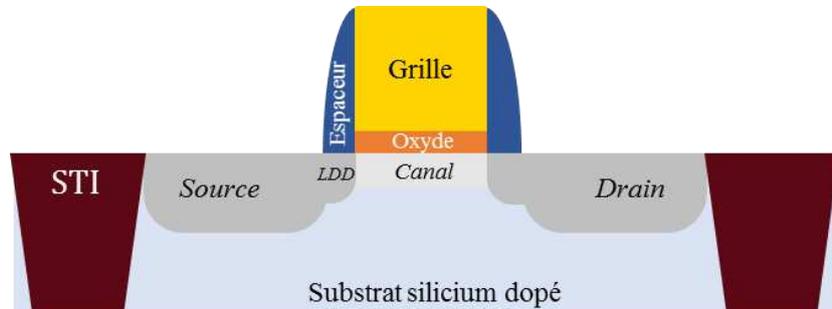


FIGURE 6. Schéma simplifié d'un transistor MOSFET en configuration planaire

Fabrication du transistor

Le processus de fabrication du transistor (représenté finalisé sur la FIGURE 6) est résumé sur la FIGURE 7.

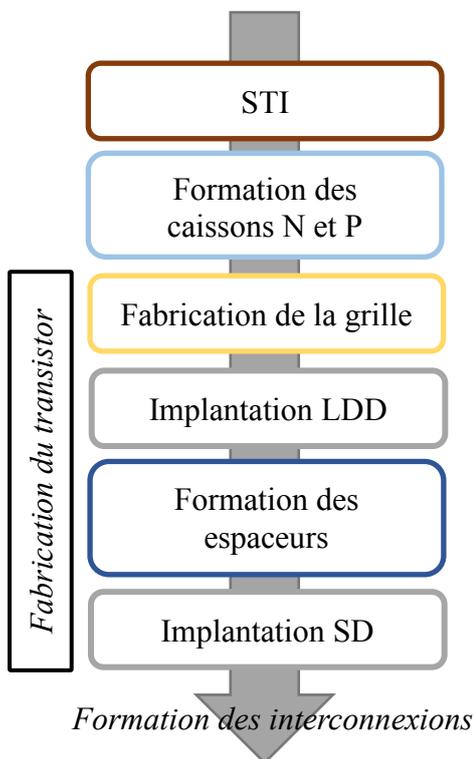


FIGURE 7. Processus de fabrication d'un transistor

Tout d'abord, des tranchées remplies d'oxyde appelées STI (« Shallow Trench Isolation ») sont créées pour séparer les différentes zones actives où seront fabriqués les transistors. Ces zones sont ensuite implantées N ou P en fonction du type du transistor qui va y être formé (PMOS ou NMOS respectivement). Ces zones sont appelées « caissons N ou P ».

La fabrication du transistor en lui-même débute alors avec le dépôt des matériaux qui vont constituer la grille. On retrouve typiquement une fine épaisseur (1 à 2nm) d'oxyde de grille (SiO_2 , HfO_2 ...) et une électrode de grille constituée de silicium poly cristallin (ou de métal pour certaines technologies avancées). Cet empilement est ensuite gravé pour donner sa forme à la grille.

Les jonctions source-drain peuvent alors être faites. Cela nécessite plusieurs étapes : l'implantation des LDD (Lightly Doped Drain) à faible dose qui sont des extensions permettant d'obtenir une jonction graduelle et l'implantation SD (Source/Drain) faite à plus forte dose. Afin de décaler cette dernière étape d'implantation par rapport à la grille, des espaceurs sont formés de chaque côté. Ils sont composés d'un matériau diélectrique

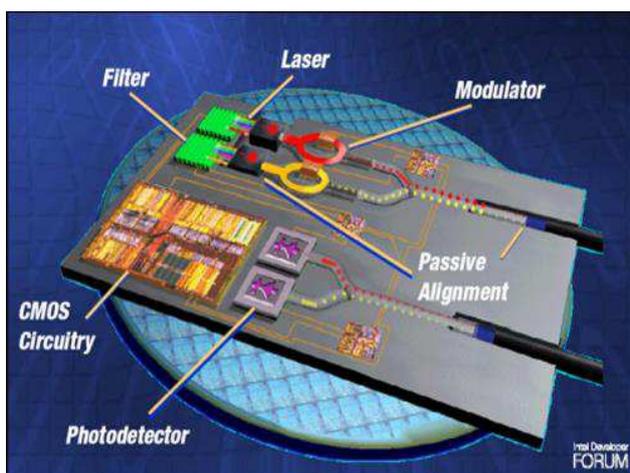
typiquement SiO_2 ou Si_3N_4 . Le transistor est ainsi formé. Suivent la formation des contacts et des interconnexions.

Ce travail de thèse se focalise sur la création de la jonction et en particulier les étapes d'implantation permettant la formation des source/drain.

I.C.2. La photonique

Le développement de l'internet des objets (IoT) induit une augmentation des besoins de transit de données. Cependant, les besoins ne se cantonnent plus aux transmissions de données à grande distance effectuées grâce à des fibres optiques (généralement faites de verre) depuis les années 80. En effet, des transmissions à plus faible distance se sont développées par exemple pour les centres de gestion des données (appelés « datacenters ») et à encore plus petite échelle pour les interconnexions entre les circuits intégrés ou à l'intérieur même de ceux-ci. Pour ces applications, les interconnexions traditionnelles atteignent leurs limites pour les débits importants ($>10\text{Gbits/s}$) à cause des phénomènes de dissipation thermique, de la sensibilité aux perturbations électromagnétiques et aux interférences mais également des délais RC importants qui induisent une consommation électrique importante.

Dans le cas des circuits intégrés, la miniaturisation n'est plus le seul problème. La multiplication du nombre de transistors implique nécessairement une forte augmentation du nombre d'interconnexions. Une des solutions trouvée est donc d'utiliser des interconnexions optiques qui vont permettre d'augmenter la rapidité de transmission, de diminuer la consommation électrique, de simplifier le design et également de s'affranchir des problèmes de dimensionnement rencontrés avec les interconnexions électriques [7].



Pour réaliser ces interconnexions optiques, des composants optiques passifs et actifs sont nécessaires pour assurer le lien entre les parties électriques et optiques (FIGURE 8). Ce lien est fait par l'intermédiaire d'un laser qui émet l'onde optique, de guides d'onde, d'un modulateur et d'un photodétecteur qui convertit le signal optique (photons) en signal électrique (paires électron-trous).

FIGURE 8. Schématisation des fonctions élémentaires de la technologie photonique
(Source : Intel)

Ce travail de thèse se focalise sur la formation du photodétecteur. Celui-ci est constitué d'un matériau semi-conducteur qui absorbe les photons lorsqu'il est éclairé par un rayonnement d'énergie suffisante. Cette énergie est ensuite transférée aux électrons de la bande de valence de ce matériau qui passent alors à l'état excité dans la bande de conduction et se comportent comme des porteurs libres. En parallèle, un trou est créé dans la bande de valence.

La photodétection est souvent réalisée grâce à une diode à jonction PN constituée d'un semi-conducteur de type P accolé à un second de type N. A cause des forces électrostatiques présentes dans ces deux zones, les porteurs de charges se repoussent créant ainsi une zone de charge d'espace (appelée ZCE) exempte de porteurs de charge, et un champ électrique interne. Lors de la photogénération des paires électron/trou dans les semi-conducteurs plusieurs cas de figure se présentent : si les porteurs de charge sont générés dans les zones N ou P, ils se recombinent et aucun courant électrique n'est créé tandis que s'ils sont générés dans la ZCE, ils traversent la jonction formant ainsi un courant.

Il convient donc de favoriser la création de porteurs de charge dans la zone de charge d'espace. Pour cela, un semi-conducteur intrinsèque (non dopé) est intercalé entre les zones N et P. Ce type de dispositif est appelé diode PiN (FIGURE 9).

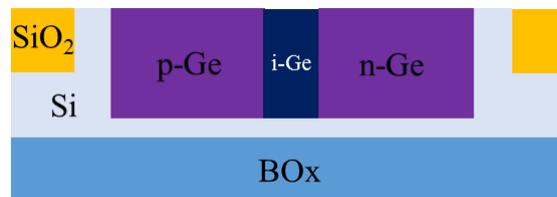


FIGURE 9. Schéma simplifié du photodétecteur constitué d'une diode PiN

Un des critères pour le choix du matériau du photodétecteur est donc d'avoir un coefficient d'absorption élevé dans la gamme de longueurs d'onde voulue (1300 à 1600nm pour les communications optiques sur une puce). Les matériaux III/V sont donc souvent utilisés mais ne sont pas compatibles avec les dispositifs CMOS. C'est pourquoi les photodétecteurs en Ge ont vu le jour dès les années 50.

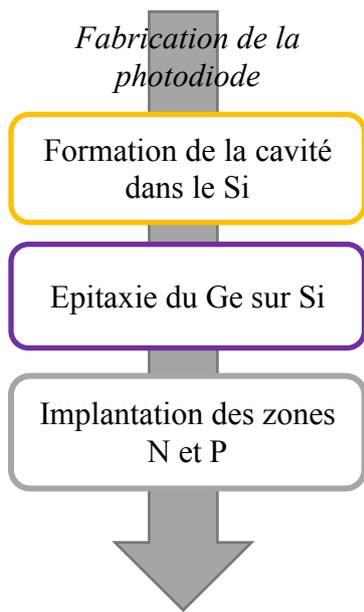


FIGURE 2. Processus de fabrication de la photodiode

Les différentes étapes de la formation de la photodiode sont présentées sur la *FIGURE 10*. Dans un premier temps, la cavité est formée par un procédé de gravure. Cette cavité est ensuite remplie de germanium épitaxié. Il est important de laisser une couche de Si au fond de la cavité pour que l'épitaxie puisse croître à partir d'un germe de silicium cristallin. Les zones N et P du germanium sont ensuite définies par photolithographie et l'implantation est réalisée.

Cette étude se concentrera sur l'étape d'implantation N de la photodiode en germanium.

Que ce soit pour l'application CMOS ou photonique, les étapes d'implantation sont réalisées de la même façon : un masque en résine photosensible est utilisé pour délimiter les régions à implanter et doit ensuite être retiré après l'étape d'implantation. C'est sur cette dernière étape que se concentre cette étude. Pour comprendre les enjeux, des explications sur les procédés de photolithographie, d'implantation et de retrait de la résine sont données dans la partie suivante.

II. La formation des zones implantées

II.A. La photolithographie

Lors de l'implantation d'un matériau, une couche de masquage doit être utilisée pour protéger les zones qui ne doivent pas subir l'implantation. Ce masque est souvent constitué d'une résine photosensible formée par le procédé dit de photolithographie

Ce procédé de dépôt de la résine et de la création des motifs se déroule en trois étapes principales : le couchage de la résine, l'exposition à travers un masque et le développement (FIGURE 11). Ces étapes seront décrites dans le chapitre suivant.

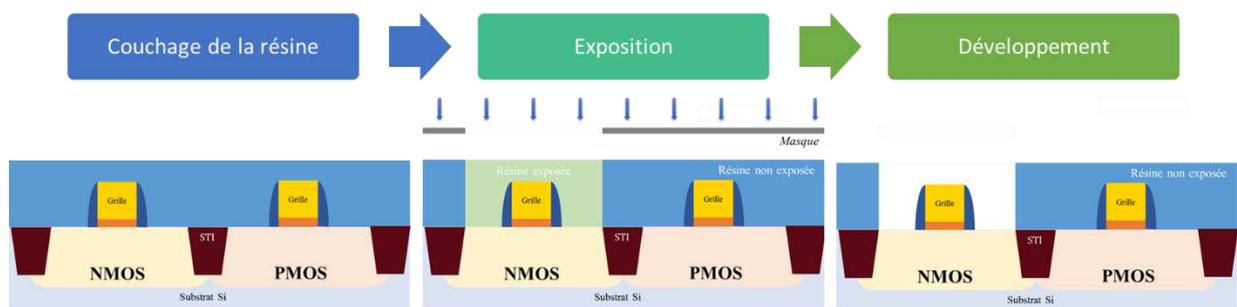


FIGURE 11. Schématisation des principales étapes de la photolithographie. Exemple de la photolithographie pour l'implantation des source et drain des transistors NMOS

Les motifs de résine ainsi formés vont ensuite servir de masque pour les étapes d'implantation.

II.B. L'implantation ionique

Les étapes d'implantation permettent d'introduire des ions dans le substrat (en général le silicium ou le germanium pour l'application photonique) pour le doper. Il existe deux types de dopants : ceux de type N comme le phosphore et l'arsenic, et de type P comme le bore ou l'indium. Ces dopants sont propulsés avec des énergies allant de l'eV au MeV. Lorsque les particules chargées atteignent le substrat, elles vont interagir avec celui-ci de plusieurs façons : soit avec les électrons ou avec les noyaux des atomes.

En 1963, Lindhard, Scharff et Schiott ont publié la première étude théorique de l'implantation ionique [8]. Selon cette étude, les pertes d'énergie de l'ion incident dans le substrat sont dues à deux phénomènes distincts : le ralentissement par les noyaux S_{noyau} (« nuclear stopping ») et par les électrons $S_{\text{électrons}}$ (« electronic stopping »). La perte totale d'énergie pendant le trajet de l'ion est donc donnée par la somme des pertes induites par ces

deux phénomènes soit $\frac{dE}{dx} = -N (S_{noyau} + S_{electrons})$ avec N la densité atomique du substrat. La théorie proposée pour chacun de ces phénomènes repose sur les forces coulombiennes notamment les collisions élastiques avec les noyaux et les interactions inélastiques avec les électrons.

En arrivant dans le substrat, les particules incidentes peuvent entrer en collision avec les noyaux. Dans le cas où l'énergie transférée au noyau est suffisante, l'atome du substrat peut être éjecté ou bien déplacé et lui-même entrainer des interactions en cascade. Une schématisation du phénomène est proposée sur la *FIGURE 12*. Les trajectoires de l'ion incident et de l'atome de substrat éjecté après le choc (donc les angles de déviation de l'ion et de l'atome respectivement θ et Φ) ainsi que la quantité d'énergie perdue par l'ion dépendent de la distance entre la trajectoire de l'ion et l'atome du substrat (paramètre b) ainsi que des masses de l'ion et de l'atome (M1 et M2 respectivement).

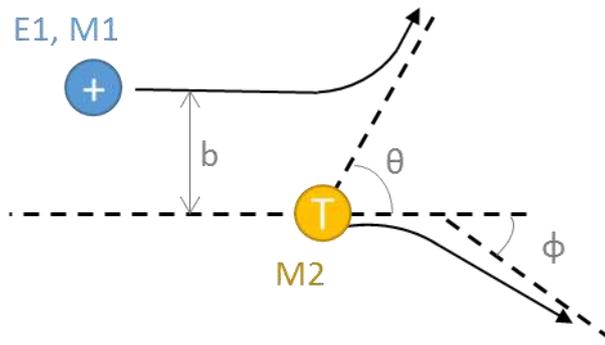


FIGURE 12. Schéma de l'interaction entre l'ion incident et un noyau du substrat (inspiré de [9])

Les calculs (détaillés dans [9]) montrent que cette perte d'énergie due à l'interaction avec les noyaux des atomes du substrat est faible lorsque la vitesse de l'ion est importante. C'est pourquoi pour une même énergie, des différences de trajectoire sont observées entre les ions légers qui ont une forte vitesse et les ions lourds plus lents (*FIGURE 13*).

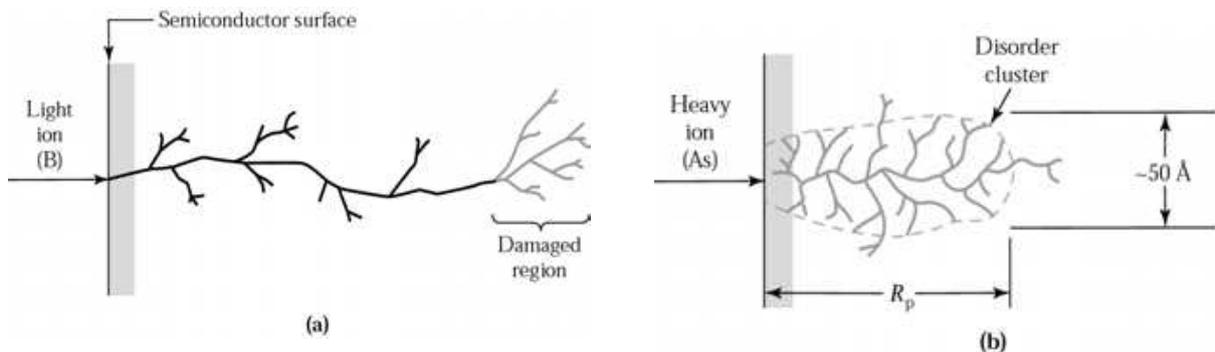


FIGURE 13. Schématisation du trajet d'un ion léger et d'un ion lourd dans un substrat semi-conducteur (issue de [9])

Pour les ions plus légers, l'interaction ion/noyau est prépondérante à la fin de la trajectoire de l'ion lorsque celui-ci n'a plus beaucoup d'énergie. Au contraire, pour les ions lourds, cette interaction a une plus grande importance dès la pénétration de l'ion dans le substrat.

Le deuxième phénomène qui a lieu est la réaction des ions avec les électrons des atomes du substrat qui mène à l'excitation et à l'ionisation de ces atomes. En premier lieu, l'ion réagit avec les électrons libres présents dans le substrat : ces électrons sont attirés par l'ion positif mais sous l'effet de sa vitesse, un champ électrique est créé par le phénomène de séparation de charges ce qui va ralentir l'ion. Les dopants peuvent également interagir localement avec les électrons des atomes du substrat en induisant notamment des transitions électroniques qui résultent en un transfert d'énergie et un changement de direction de l'ion.

L'étude théorique de ces deux phénomènes est détaillée dans la publication initiale de Lindhard [8] et dans le livre de J.F Ziegler [3].

Une fois toutes les étapes d'implantation effectuées, un recuit dit d'« activation des dopants » est effectué pour permettre aux atomes de dopants de se déplacer et se positionner dans les sites interstitiels du réseau cristallin. Il permet également de reconstruire ce réseau et enlever les défauts créés par l'implantation.

II.C. Les procédés de retrait du masque en résine

Après l'étape d'implantation, il est nécessaire d'enlever le masque en résine qui permettait de protéger certaines zones du substrat. Pour ce faire, plusieurs procédés peuvent être utilisés : le retrait par un plasma et le retrait par voie humide.

II.C.1. Le retrait par plasma

Qu'est-ce qu'un plasma ?

En 1923, Langmuir définit les plasmas comme des milieux gazeux ionisés globalement neutres contenant des ions, des électrons et des particules non chargées. Seuls les plasmas dits "froids" sont utilisés dans l'industrie de la microélectronique. Ils ont un degré d'ionisation faible, de l'ordre de 10^{-3} , contrairement aux plasmas "chauds" d'origine thermonucléaire. Les plasmas sont entretenus par des champs électriques induits par le générateur de tension radiofréquence entre les deux électrodes contenues dans l'enceinte de l'équipement. La tension alternative permet d'accélérer les électrons. Ceux-ci vont ensuite aller exciter, dissocier ou ioniser les atomes et molécules contenus dans le gaz.

Les plasmas sont communément utilisés pour graver des empilements de matériaux (la grille par exemple) dans des réacteurs ICP (Inductively Coupled Plasma) ou CCP (Capacitively

Coupled Plasma) mais aussi pour nettoyer les substrats et enlever la résine dans des réacteurs dits « downstream ». La première application repose sur une synergie entre les ions et les radicaux présents dans le plasma qui permet d'obtenir un procédé anisotrope relativement sélectif tandis que dans le second cas, ce sont principalement les radicaux présents qui interagissent et le procédé est donc purement chimique et isotrope. Cette étude se focalise sur le retrait de résine utilisant des plasmas « downstream ».

Le retrait de la résine par plasma : une gravure chimique

Les plasmas sont appelés « downstream » ou post-décharge car la région où est généré le plasma est séparée de l'enceinte où le procédé de retrait de la résine a lieu. Il n'y a donc pas de plasma dans cette enceinte.

Le plasma est en effet créé en amont par un réacteur micro-onde ou ICP (Inductively Coupled Plasma) avec une source d'excitation micro-onde à 2,45 GHz ou radiofréquence à 13,56 MHz respectivement. Ce réacteur est séparé de l'enceinte où se trouve le substrat par un système appelé « showerhead » qui sera présenté dans le chapitre suivant et qui ne laisse passer que les espèces actives, c'est-à-dire les radicaux, et empêche le passage des ions. Le mélange gazeux qui arrive donc au contact du substrat contient majoritairement les espèces radicalaires. Il est donc courant d'ajouter d'autres gaz neutres (comme l'hélium, l'azote ou l'argon) au mélange qui n'auront pas de rôle direct dans le mécanisme de gravure mais qui vont permettre d'apporter de l'énergie au plasma par les collisions avec les électrons.

La gravure chimique est un procédé isotrope et sélectif qui ne dépend principalement que de la nature des espèces réactives présentes. Le mécanisme se décompose en 4 étapes présentées sur la *FIGURE 14*. Dans un premier temps, les espèces réactives sont créées dans le plasma (1) puis elles traversent la « showerhead » et vont s'adsorber à la surface (2). Les produits de réaction formés (3) sont volatils et vont donc désorber et être pompés hors de l'enceinte de l'équipement (4).

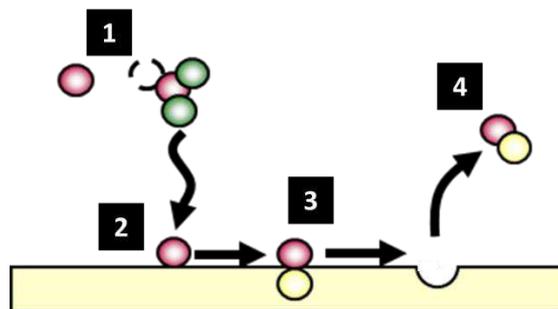


FIGURE 14. Mécanisme de la gravure chimique

Pour que le procédé de retrait se passe correctement, il est nécessaire que les produits de réaction soient volatils d'où l'importance du mélange gazeux utilisé.

Les principaux avantages de cette gravure chimique est qu'elle est isotrope et qu'elle ne dégrade pas les substrats par bombardement ionique.

II.C.2. La gravure humide

La deuxième façon d'enlever le masque en résine est par voie humide. Dans ce cas, la résine est mise en contact d'une solution soit par immersion dans un bain de chimie ou bien par dispense directe de la solution sur la plaque. Ce type de gravure est également purement chimique : le matériau est modifié en surface par la solution puis cette partie est dissoute par le solvant. La répétition de ces différentes étapes entraîne la consommation progressive du matériau dont la quantité est pilotée par la durée de contact entre le matériau et la solution. Les différentes chimies pouvant être utilisées sont présentées dans le *TABLEAU 1*.

TABLEAU 1. Récapitulatif des chimies pouvant être utilisées pour les gravures humides

		Composition	Usage
Séquence RCA	SC1	NH ₄ OH H ₂ O ₂ H ₂ O	Retrait de particules
	SC2	HCl H ₂ O ₂ H ₂ O	Retrait des particules métalliques
	HF dilué		Retrait de SiO ₂ et des métaux
	SPM ou CARO	H ₂ SO ₄ H ₂ O ₂	Retrait de CH _x et des métaux

Le retrait de la résine peut donc être effectué par voie sèche ou par voie humide. La plupart du temps, ces deux procédés sont même combinés : le retrait par plasma permet de retirer la résine et le nettoyage humide suivant enlève les éventuels résidus restants.

III. Les défis liés au retrait de la résine implantée par plasma

III.A. Les spécifications du procédé de retrait de la résine

Comme expliqué précédemment, un masque en résine est utilisé pendant les étapes d'implantation pour protéger les zones de substrat qui ne doivent pas être implantées. Un exemple est donné sur la *FIGURE 15* avec l'étape d'implantation faite pour la formation des sources et drains des transistors NMOS. Le masque en résine recouvre dans ce cas toute la plaque et notamment les transistors PMOS en ne laissant à découvert que les NMOS. Le problème réside dans le fait que le masque en résine subit également l'implantation avant d'être retiré. Or lorsqu'elle est soumise au faisceau d'ions, la résine va être modifiée sur une certaine profondeur et former une « croûte » qui nécessite l'utilisation de chimies plus agressives pour la retirer [10]. Le même phénomène est observé en photonique lors de l'implantation de la photodiode en germanium.

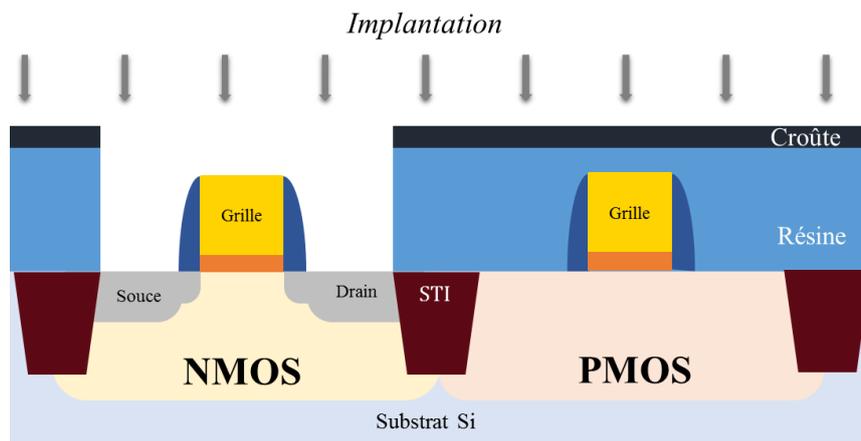


FIGURE 15. Schématisation de l'étape de formation des sources et drains des transistors NMOS par implantation à travers un masque

Le procédé de retrait de la résine n'est pas anodin surtout lorsqu'il s'agit de retirer de la résine implantée. Plusieurs critères doivent être respectés en particulier l'efficacité du retrait de la résine et la neutralité face aux autres matériaux présents. Les principaux objectifs sont donc d'enlever complètement la résine et la croûte sans laisser de résidus d'aucune sorte à la surface et de ne pas ajouter de défauts supplémentaires à la surface du substrat. Les autres matériaux doivent également rester intacts et en particulier le substrat dont la consommation et l'oxydation doivent être minimisées. Il faut également éviter que les procédés de retrait par plasma ou par voie humide aient un impact sur le profil des dopants dans la zone implantée. Le dernier critère particulièrement important dans le contexte industriel est d'obtenir la vitesse de retrait de la résine la plus rapide afin de minimiser la durée du procédé.

Ces défis sont encore plus difficiles à relever pour les technologies avancées à cause de la criticité des paramètres d'implantation notamment l'augmentation des doses utilisées ($> 1E15$ atomes/cm²). Combinée à ces fortes doses, l'énergie des ions incidents a également son importance : les faibles valeurs (< 10 keV) utilisées pour la formation des jonctions très fines mènent à des résines fortement modifiées sur de faibles épaisseurs tandis que les fortes énergies (~ 100 keV) d'implantation induisent la formation de croûtes très épaisses (plusieurs centaines de nm) à la surface de la résine.

L'utilisation de nouveaux matériaux facilement oxydés et de substrats à implanter de plus en plus fins rend aussi le contrôle de la consommation et de la modification du substrat pendant le retrait de la résine de plus en plus important.

Pour développer de nouveaux procédés de retrait de la résine après les étapes d'implantation à fortes doses, il est primordial de caractériser la résine implantée et non implantée afin de comprendre les modifications qu'elle a subi et de trouver la meilleure façon de la retirer.

III.B. Etat de l'art sur la caractérisation de la résine implantée

III.B.1. Modélisation de la résine implantée

T.C Smith a été l'un des premiers à proposer un modèle complet pour la résine implantée (FIGURE 16). Avec cette schématisation, la modification de la résine en surface se fait sur deux couches séparées par des zones de transition : une couche carbonisée à la surface et une couche implantée dessous. La couche carbonisée est celle où il y a le plus de changements notamment la déplétion en H due au bombardement ionique pendant l'implantation. Cette région est très riche en carbone et forme un film rigide et cassant qui peut être hermétique aux gaz et imperméable. Les tailles des différentes régions comprises dans cette modélisation dépendent de nombreux paramètres notamment le type de dopant, l'énergie et la dose d'implantation, la taille et la forme des motifs de résine utilisés mais également le type de résine et les traitements thermiques qu'elle subit.

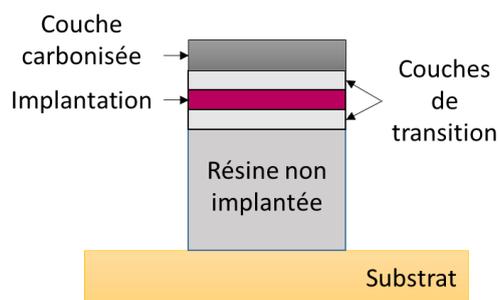


FIGURE 16. Schématisation de la résine implantée proposée par Smith (inspiré de [11])

Cette modélisation est confirmée par des caractérisations morphologiques effectuées dans plusieurs études portant sur les résines implantées [11] [12] [13] [14]. En effet, les observations faites par microscopie électronique à balayage (dont un exemple est donné sur la *FIGURE 17*) permettent d'observer la partie modifiée de la résine. Cependant, on estime que la mesure n'est possible que si l'énergie et la dose d'implantation sont supérieures à 5 keV et à $1E14$ at/cm² respectivement [12]. Les mesures d'épaisseur de la croûte obtenues à partir d'images MEB ont aussi été confrontées à des résultats obtenus par SIMS [15].

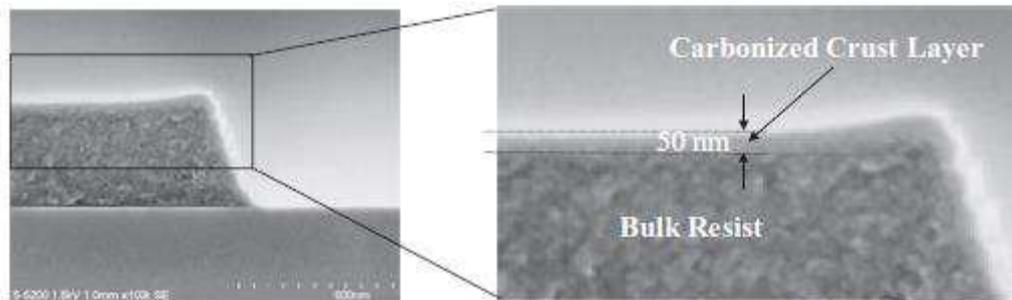


FIGURE 17. Exemple de vue en coupe obtenue par MEB sur un motif de résine implantée (P 50keV 5E15 atomes/cm²) (issu de [13])

III.B.2. Caractérisation physico-chimique de la résine

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées sur la résine implantée dans la littérature notamment la spectroscopie infrarouge [12] [14] [16], le ToF-SIMS [2] [15] [17] et l'XPS [12] [17]. La difficulté dans l'utilisation de ces méthodes est de pouvoir distinguer les résultats imputables à la croûte et les contributions de la résine non modifiée qui se trouve dessous. Deux types de caractérisations sont donc proposés dans la littérature : la caractérisation directe de la résine couchée sur la plaque et la caractérisation indirecte dans laquelle la croûte est séparée de la résine non modifiée par lift-off. La méthode indirecte, explicitée par D.Tsvetanova [12] permet en plus d'extraire certains produits solubles de la croûte et d'analyser ainsi séparément cette partie soluble par RMN et la partie solide restante par ATR et XPS.

Au travers des études menées sur le sujet, différentes modifications de la résine pendant l'implantation ont donc été observées. On retiendra globalement la formation de liaisons triples pour des doses supérieures à $1E14$ at/cm² observée par D.Tsvetanova [12] qui traduit la réticulation de la résine. De plus, une diminution de l'absorbance des groupes fonctionnels de la résine a pu être observée sur les spectres FTIR après implantation [12] [16] ainsi que la rupture des liaisons OH, CH aromatiques, CH₃ et CH₂ mais également des liaisons C-O et C=C aromatiques. De son côté, Okuyama [14] observe également la disparition des pics CH et C=O mais attribue plutôt ce phénomène à l'interaction de l'implantation avec la chaîne principale du polymère plutôt qu'avec les groupes photosensibles. Ces caractérisations par spectroscopie infrarouge ont aussi permis d'étudier l'influence des paramètres d'implantation (dose et

énergie). Globalement, l'évolution des spectres est la même ce qui traduit un mécanisme de dégradation similaire. Cependant la résine est plus fortement modifiée car les changements observés sont plus importants pour les fortes doses et les hautes énergies [12].

La technique du ToF-SIMS a également été utilisée dans plusieurs études en complément de la spectroscopie infrarouge [2] [15] [17] car elle permet notamment d'obtenir la composition en fonction de la profondeur de résine. Les résultats obtenus avec cette technique ont permis de confirmer la diminution de la quantité d'hydrogène induite par l'implantation en particulier pour les fortes énergies [15] et les fortes doses [2]. La méthode du ToF-SIMS est également comparée à l'analyse élémentaire donnée par la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) qui permet d'observer une diminution de H jusque 30% et une augmentation de carbone de 25% [17]. Cette technique a aussi permis d'observer une augmentation de la composition en oxygène en surface [18] confirmée par XPS et attribuée à l'oxydation de la résine lors de la remise à l'air [12] [15].

La spectroscopie XPS de son côté a permis d'étudier l'état des dopants de façon approfondie. Il a ainsi été montré que les dopants se trouvent sous forme oxydée dans la croûte [12] [18] et peuvent former des liaisons avec les atomes de carbone. Cependant, les liaisons As-C ne sont pas toujours détectées [18] ce qui signifie qu'il n'y a pas de réaction chimique entre l'arsenic et les chaînes de polymères et que ces liaisons n'ont pas d'influence sur la réticulation de la résine. Au contraire l'étude de Tsvetanova sur la partie insoluble de la croûte a permis de détecter ces liaisons As-C montrant ainsi que les dopants sont piégés dans la croûte et créent des points rigides dans la matrice de polymère [12].

III.B.3. Réorganisation de la résine et propriétés mécaniques

D'autres techniques ont aussi été utilisées pour analyser la structure de la croûte comme la spectroscopie Raman [17] [18]. Les résultats ne sont cependant pas toujours concordants : une analyse a pu montrer une structure désordonnée constituée de carbone amorphe [14][18] tandis qu'une autre conclut à un mélange de graphite sp² et de structure diamant sp³ [17] [19].

L'impact de l'implantation sur les propriétés mécaniques de la résine a aussi pu être observé notamment une augmentation du module élastique et de la dureté [12] [18]. L'étude de D.Tsvetanova [12] a permis de montrer que la dureté de la croûte augmente fortement avec l'énergie et également avec la dose mais avec une saturation au-delà de 5E15 at/cm².

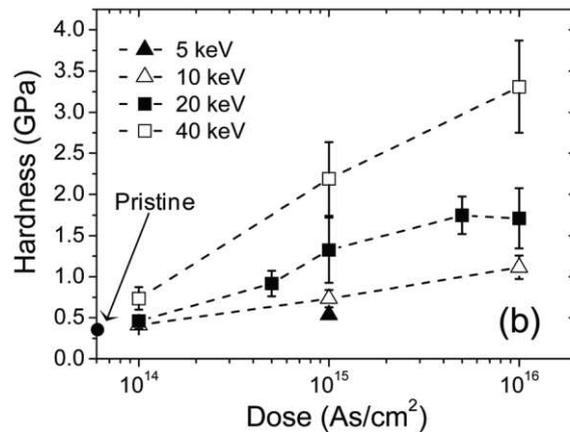


FIGURE 18. Mesure par nanoindentation de la dureté de la croute en fonction de la dose pour plusieurs valeurs d'énergie (issu de [12])

Finalement, l'étude bibliographique a permis de montrer deux modifications majeures de la résine :

- un phénomène de carbonisation qui se traduit par une diminution de la quantité d'hydrogène et d'oxygène à la surface et qui dépend de la dose de l'énergie et du type de résine
- une réorganisation de la résine avec la formation de liaisons sp² et sp³ appelée graphitisation [12].

Il est cependant difficile de se baser sur les caractérisations faites dans la littérature car les résultats dépendent fortement du type de résine utilisé ainsi que de sa nature et de son épaisseur. De même les paramètres d'implantation ont une très forte influence sur les modifications de la résine ce qui explique pourquoi certaines études de la littérature paraissent parfois contradictoires.

III.C. Etat de l'art sur les chimies plasma utilisées pour le retrait de la résine implantée

Les caractérisations de résines implantées présentées dans la section précédente permettent de mieux appréhender la façon la plus efficace d'effectuer son retrait. Trois grands types de chimie plasma sont couramment utilisés pour le retrait d'une résine implantée : les chimies oxydantes (O₂, O₃, CO, CO₂, H₂O, N₂O, NO₂), réductrices (H₂, CH₄, NH₃, C_xH_y) et fluorées (C_xH_yF_z). Ces chimies sont souvent combinées avec des gaz inertes comme He, Ar, N₂, Kr, Xe et Ne.

III.C.1. Les chimies oxydantes

Historiquement, les plasmas à base d'oxygène étaient utilisés pour enlever efficacement la résine purement organique avec une bonne sélectivité vis à vis des substrats purement inorganiques [20].

Le mécanisme d'attaque de la résine par des plasmas à base d'oxygène est très similaire au phénomène d'oxydation de la résine [21]. Dans un premier temps, la dissociation de liaisons C-H induit la formation des espèces radicalaires. Elles vont ensuite réagir avec les espèces actives du plasma pour former des radicaux de type peroxyde qui vont ensuite devenir des hydroperoxydes par abstraction d'un atome d'hydrogène présent dans la résine. Durant la phase de propagation, les groupes peroxydes et carbonyles vont se décomposer et les radicaux vont continuer à réagir avec les atomes d'hydrogène présents dans le squelette carboné de la résine. Ces réactions mènent à la formation de fragments volatils (CH, H₂O, CO, H₂ et CO₂) qui sont facilement évacués en dehors de l'enceinte [22].

Ce mécanisme permet d'atteindre des vitesses de retrait de la résine élevées (3,8µm/min pour un mélange O₂/N₂ avec 5% de N₂ par exemple [23]) surtout pour la résine non implantée. La *FIGURE 19* issue de la littérature permet d'illustrer le fait que les chimies oxydantes sont très efficaces pour retirer la résine non modifiée contrairement à la croûte. Sans support, celle-ci tombe alors sur le substrat et forme des résidus [13].

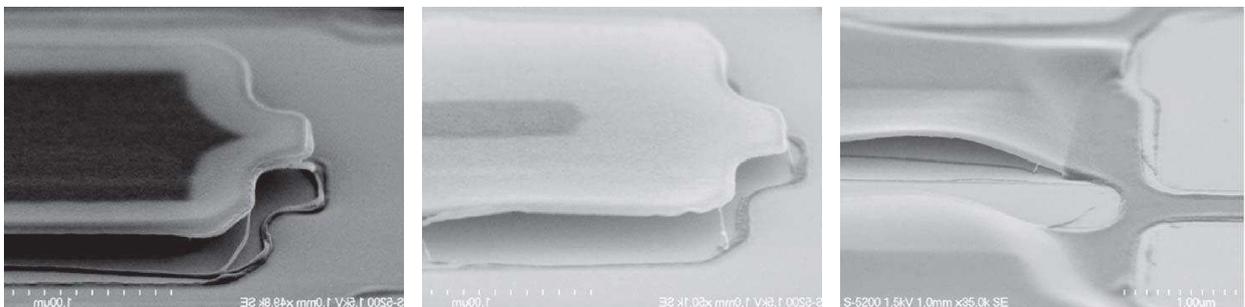


FIGURE 19. Observation de l'évolution d'un motif de résine implantée lors de son retrait par une chimie oxydante (issue de [13])

Le principal détracteur de ces chimies est la forte oxydation du substrat qui mène à des consommations importantes : la formation d'un nm de SiO₂ consomme 0,45 nm de Si [24]. Il en va de même pour la consommation des nitrures (par exemple les espaceurs en SiN) qui sont également facilement oxydés [23].

III.C.2. Les chimies réductrices

Les plasmas réducteurs à base d'hydrogène peuvent également être utilisés en particulier pour éviter l'oxydation du substrat et pour retirer la croûte efficacement [13] [25]

comme illustré sur la *FIGURE 20*. Malgré cela, la vitesse de retrait de la résine atteinte avec ce type de chimie reste faible [23] [26] [27], par exemple $0,38 \mu\text{m}/\text{min}$ pour la chimie N_2H_2 avec 30% de N_2 soit dix fois moins que pour la chimie O_2/N_2 [23].

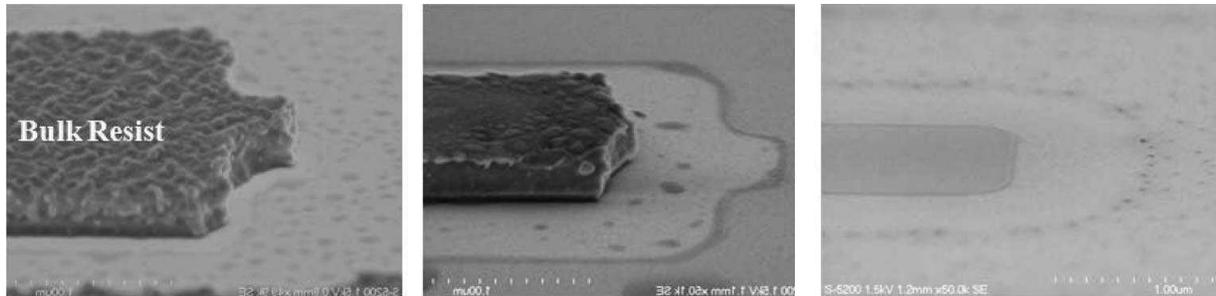


FIGURE 20. Observation de l'évolution d'un motif de résine implantée lors de son retrait par une chimie réductrice (issue de [13])

Le mécanisme de retrait de la résine débute de la même façon que pour les chimies oxydantes avec l'attaque de liaison C-H par des atomes d'hydrogène pour former des radicaux. L'addition d'un autre atome d'hydrogène sur ce radical est une réaction exothermique qui permet de casser les liaisons C-C grâce à l'énergie ainsi dissipée [28]. Le problème qui se pose ici est que les produits de réaction formés sont moins volatils et vont donc se déposer sur les parois de l'enceinte ainsi que dans les lignes de pompage [20] [22].

Cependant, le principal avantage des chimies hydrogénées est qu'elles oxydent très peu le substrat [27] [29] ce qui n'empêche pas une légère consommation. En effet, le silicium réagit facilement avec les atomes d'hydrogène pour former des espèces SiH_4 volatiles [28] [29]. Les atomes d'hydrogène ont aussi tendance à former des lacunes profondes dans les substrats cristallins ce qui impacte directement la diffusion des dopants durant le recuit d'activation et modifie donc le profil final des dopants et la résistivité [20].

III.C.3. Les chimies fluorées

Le troisième type de chimie communément utilisé pour retirer une résine implantée regroupe les chimies fluorées. Leur présence permet d'augmenter significativement la vitesse de retrait pour plusieurs raisons : le fluor permet d'augmenter le taux de dissociation de l'oxygène en réagissant avec les molécules O_2 [21] et il facilite également l'abstraction d'hydrogène qui initie l'attaque de la résine. Ces chimies présentent également une bonne capacité à retirer la résine [30] en particulier la croûte [27]. Néanmoins, la consommation en substrat est très élevée [27] ce qui n'est plus acceptable pour les technologies en deçà du nœud 45 nm [31].

III.C.4. Effet de l'azote

Ajout de N₂

Il est courant d'ajouter un gaz inerte comme N₂ dans le mélange gazeux et ce pour plusieurs raisons.

Que ce soit avec une chimie oxydante ou réductrice, l'ajout de N₂ a un effet sur la vitesse de retrait de la résine comme le montre la *FIGURE 21*. Ainsi, ajouter 5% de N₂ à la chimie O₂ permet d'augmenter la vitesse de 8%. Cette augmentation est due au fait que l'azote favorise la dissociation des molécules comme H₂ et O₂ lors de la formation du plasma. Par contre lorsque la quantité de N₂ ajoutée est trop élevée la vitesse diminue à cause des recombinaisons qui ont lieu dans la phase gazeuse [23]. Pour les mélanges avec l'hydrogène, la quantité d'azote à ajouter est plus importante pour augmenter la vitesse et celle-ci reste relativement faible par rapport aux résultats obtenus avec les chimies oxydantes. Ce mélange N₂H₂ appelé « forming gas » est fréquemment utilisé et est souvent disponible sur les équipements.

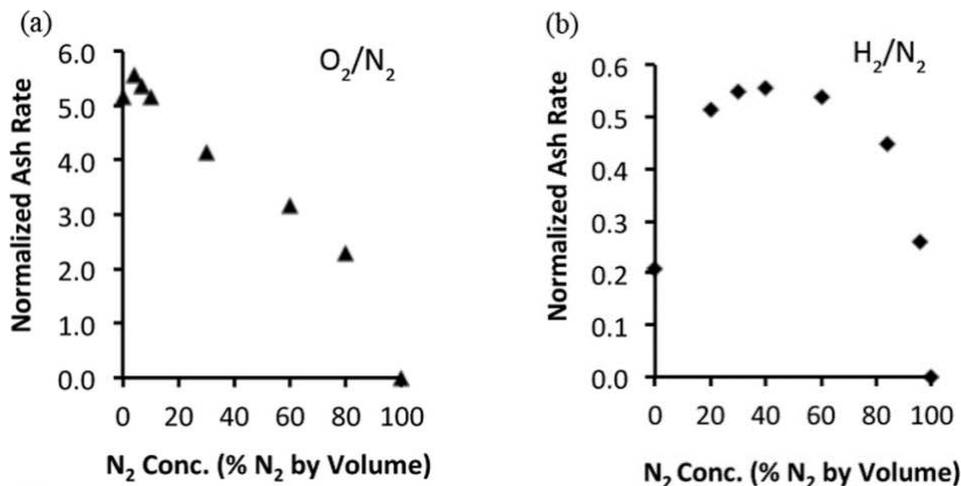


FIGURE 21. Evolution de la vitesse de retrait de la résine en fonction de la quantité de N₂ présente dans le mélange gazeux (issus de [23])

L'azote a aussi un effet sur la consommation en substrat. Couplé à l'hydrogène, il permet de diminuer la vitesse d'attaque du silicium en occupant les sites où se forment habituellement les SiH [23]. Il peut également avoir un effet négatif comme par exemple l'augmentation de la consommation en nitrure lorsqu'il est associé à de l'oxygène. En effet, en plus des phénomènes d'oxydation, les espèces NO formées dans le plasma cassent les liaisons Si-N pour former des espèces NO et N₂O [23].

Afin de combiner les avantages des différentes chimies (O₂, H₂ et N₂), le mélange de ces différentes chimies est souvent utilisé.

Le mélange N₂H₂/O₂

Ajouter de l'oxygène à un mélange de N₂H₂ permet en effet d'obtenir la vitesse de retrait maximale [27] que ce soit pour la croûte ou la résine non modifiée [32] comme le montre la FIGURE 22 issue de la littérature. Il est également recommandé d'utiliser des mélanges avec une concentration élevée en oxygène pour favoriser les recombinaisons en phase gazeuse et diminuer l'oxydation des substrats. En effet, la présence simultanée de H et O a un impact direct sur la consommation en substrat à cause de la formation d'espèces HO* très réactives [33].

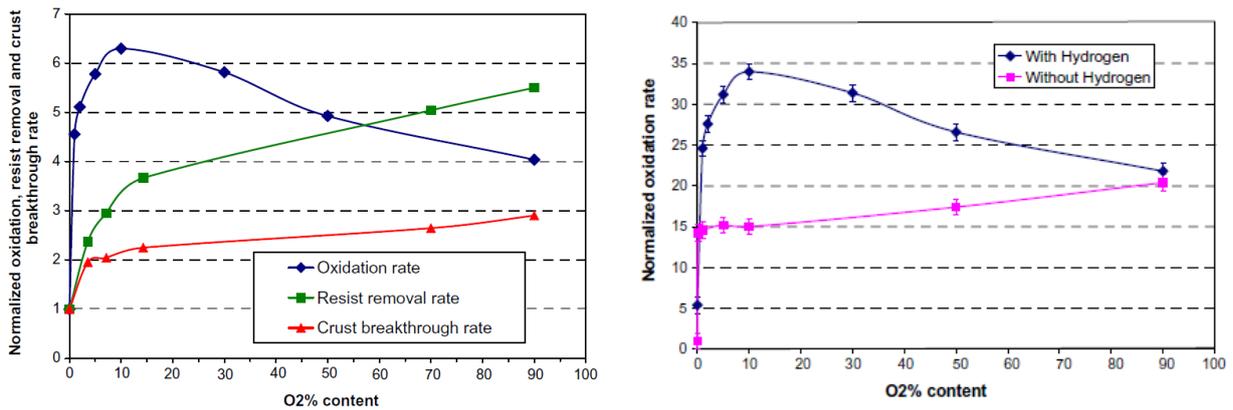


FIGURE 22. Effet de l'hydrogène et de l'oxygène dans un mélange N₂H₂/O₂ sur l'oxydation du substrat, la vitesse de retrait de la résine et de la croûte (données issues de [32])

Cas particulier de la chimie NH₃

L'azote peut également être utilisé sous la forme NH₃ ce qui permet d'augmenter la densité d'espèce active dans le plasma et de réduire l'oxydation du substrat [34]. Associé à une chimie fluorée, il permet notamment de former un sel (NH₄)₂SiF₆ à la surface qui protège les substrats et peut être retiré par un simple nettoyage à l'eau déionisée [35]. Ce mécanisme est présenté sur FIGURE 23.

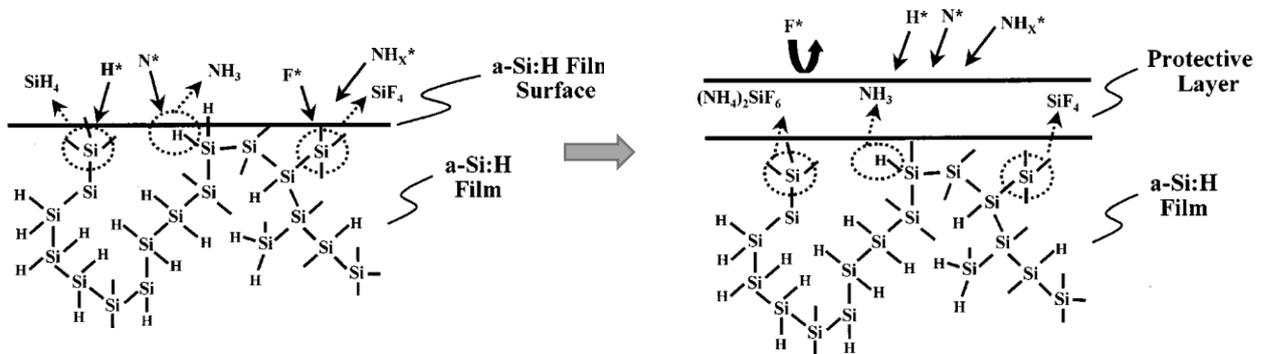


FIGURE 23. Mécanisme de formation du sel permettant de protéger la surface lors de l'utilisation de la chimie NH₃ couplée à CF₄ (issu de [35])

III.C.5. Défectivité

Suivant la chimie utilisée, différents types de résidus sont répertoriés dans la littérature mais le mécanisme de formation associé n'est pas toujours clair:

- des résidus de polymère carbonisés et réticulés provenant de la croûte ou des dépôts de produits de la réaction issus de la résine [22] [31] [36]
- des résidus carbonés (amorphes ou cristallins) [36] [37]
- des particules métalliques [36]
- des résidus contenant des dopants [25] [36] [38] [39]
- des résidus de SiO₂ [25] [31] [38] [40]

Certains de ces résidus peuvent provenir de la résine à cause du phénomène de popping qui projette de la résine dans l'enceinte de l'équipement. Un exemple est donné sur la *FIGURE 24*.



FIGURE 24. Exemple de résidus observés le phénomène de popping (issu de [10])

Dans l'étude présentée dans ce manuscrit, un type de défectivité particulier a été observé avec les chimies hydrogénées et se présente sous forme de bulles que l'on retrouve dans le substrat. Aucune publication traitant du retrait de résine par plasma ne fait mention de ce type de défauts qui sera étudié plus précisément à la fin de ce manuscrit.

III.D. Optimisations du procédé proposées dans la littérature

Outre le choix de la chimie utilisée pour retirer la résine, d'autres solutions ont été étudiées pour optimiser le procédé de retrait et permettre de remplir les critères énoncés précédemment. Il est notamment possible de changer les paramètres du procédé mais également d'utiliser plusieurs étapes complémentaires.

III.D.1. Effet des paramètres du procédé

Plusieurs paramètres du procédé de retrait par plasma de la résine ont été étudiés dans la littérature pour atteindre les spécifications voulues, en particulier la puissance de la source, la pression et la température. Une étude complète de l'influence de ces paramètres sur le procédé de retrait de la résine par N_2H_2 a été réalisée par Thejoworo et al. en utilisant la méthode des plans d'expérience [28].

Un des paramètres qui influe le plus sur la vitesse de retrait de la résine est la température T . En effet, la réaction de consommation de la résine par le plasma (AR) suit une loi d'Arrhenius qui traduit cette dépendance (ÉQUATION 1). Grâce à cette équation, des valeurs d'énergie d'activation E_a de la croûte et de la résine non modifiée ont même pu être calculées (2,6 eV et 0,17 eV respectivement [20]).

$$\text{ÉQUATION 1} \quad AR = K \cdot e^{-E_a/k_B T}$$

avec K dépend de l'équipement et du plasma et k_B la constante de Boltzman

L'augmentation de la vitesse de retrait à haute température est surtout vérifiée pour les chimies oxydantes et dans une moindre mesure pour les chimies réductrices (FIGURE 25).

Dans le cas des résines, l'activation des réactions chimiques est accentuée par la température. En effet, pendant le procédé de retrait, la résine est chauffée au-delà de sa température de transition vitreuse (typiquement entre 100 et 150°C) ce qui augmente la mobilité des chaînes de polymère et facilite la réaction entre les radicaux des différentes chaînes carbonées [28].

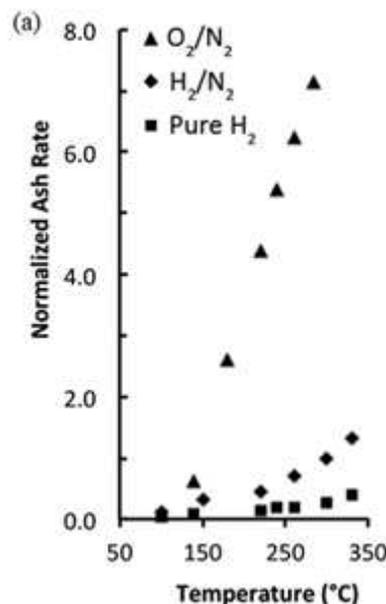


FIGURE 25. Evolution de la vitesse de retrait de la résine en fonction de la température pour différents types de chimie plasma (issu de [23])

La température a également un effet sur la consommation des substrats : elle permet notamment de diminuer la consommation de silicium en favorisant la recombinaison des atomes d'hydrogène chimisorbés à la surface du substrat ce qui empêche la formation de SiH_4 volatil [23] [28]. Par contre, la réaction de consommation du Si_3N_4 par l'hydrogène est activée thermiquement et elle est donc favorisée à haute température [28].

Le plan d'expérience réalisé par Thedjoisworo et al. a aussi permis de montrer l'influence de la pression sur la vitesse de retrait de la résine. Celle-ci augmente jusqu'à un maximum (atteint à 800mTorr dans leur étude) puis redescend à cause des recombinaisons qui ont lieu au niveau des parois de l'enceinte et dans le volume du plasma. On retrouve les mêmes tendances pour la consommation en silicium et nitrure.

L'effet de la puissance de la source est gouverné par les mêmes phénomènes. En effet, la vitesse de retrait augmente avec la puissance car l'augmentation de la densité d'électrons permet d'augmenter la dissociation des molécules H_2 et O_2 . Puis, la vitesse atteint un plateau à cause des phénomènes de recombinaison.

III.D.2. Procédés alternatifs

Plusieurs études proposent d'effectuer le retrait de la résine implantée en plusieurs étapes : une première pour retirer la croûte présente à la surface qui nécessite des conditions plus agressives et ensuite un second procédé pour retirer la résine non modifiée.

Zakharov propose ainsi de commencer par une première étape avec un plasma pour consommer la croûte en commençant par les flancs des motifs de résine où cette couche est plus fine [41]. Le reste de la résine non modifiée est ensuite retiré par un nettoyage humide.

D'autres études utilisent plusieurs étapes de plasma successives. Le brevet déposé par Axcelis Technologies [34] propose ainsi d'utiliser une première étape avec un plasma agressif contenant de l'oxygène et un halogène (de type CF_4) pour retirer rapidement la croûte. La deuxième étape, quant à elle permet d'enlever la résine non modifiée ainsi que les résidus grâce à l'utilisation de chimies classiques à base d'hydrogène ou d'oxygène.

Une autre piste présentée dans la littérature [19] est d'utiliser une étape de gravure RIE (Reactive Ion Etching) contenant des ions pour retirer la croûte ou la modifier de façon à faciliter son retrait lors de la seconde étape du procédé utilisant un plasma « downstream ». L'intérêt ici est que le substrat protégé par la résine ne subit pas le bombardement des ions pendant l'étape de RIE. Fujimura [19] propose ainsi une première étape de gravure par RIE avec de l'hydrogène connu pour retirer rapidement et efficacement la croûte. Il montre notamment que cette étape doit consommer une épaisseur de croûte supérieure à l'épaisseur

correspondant au maximum du profil de concentration des dopants mais inférieure à l'épaisseur totale implantée afin de minimiser la formation des résidus. La seconde étape utilisée dans cette étude est un retrait oxydant.

L'étude de Kikuchi [11] repose sur le même principe : un premier retrait par RIE à base d'O₂ suivi d'un plasma « downstream » avec la même chimie mais il ajoute une 3^{ème} étape de RIE utilisant de l'hydrogène afin d'enlever le film de contaminant contenant des dopants présent à la surface.

IV. Objectifs et démarche de la thèse

L'étude de l'état de l'art présenté dans les sections précédentes a permis de mettre en évidence les limitations des procédés actuels pour les technologies en développement. En effet, les technologies avancées nécessitent l'utilisation de doses d'implantation de plus en plus importantes ce qui introduit de nouveaux défis pour les procédés de retrait de la résine implantée par plasma.

Parmi les difficultés, on reporte notamment *l'efficacité du retrait* et donc *l'absence de résidus et de défektivité* ce qui est d'autant plus compliqué pour les fortes doses, *la vitesse de retrait*, l'introduction de *nouveaux matériaux* sensibles à l'oxydation (SiGeB par exemple formé par épitaxie) et *la minimisation de la consommation en substrat*. Compte tenu de toutes ces spécifications, un compromis doit être trouvé surtout pour enlever les résidus tout en limitant l'impact sur les substrats.

L'étude et la caractérisation des procédés plasma est donc la clé pour une meilleure compréhension des mécanismes et pour la mise en place de nouveaux procédés industriels fiables. Il est nécessaire dans un premier temps de *connaître les modifications de la résine après l'implantation* afin d'*évaluer de nouveaux procédés de retrait de cette résine* et de déterminer le *mécanisme de formation des différents types de résidus et de défektivité* pouvant être observés. Il est aussi important de pouvoir adresser différents types de configurations comme des résines d'épaisseur différentes avec des épaisseurs de croûte variables.

L'objectif de cette thèse est la caractérisation des procédés de retrait résine par plasma après les étapes d'implantation pour les technologies avancées. L'état de l'art a mis en avant l'utilisation de chimies oxydantes et réductrices possédant chacune des avantages et des inconvénients. L'utilisation d'oxygène permet un retrait rapide et efficace mais les consommations des matériaux en présence sont très élevées. Au contraire, les chimies réductrices à base d'hydrogène sont moins agressives vis-à-vis des substrats mais le retrait de la résine est lent et moins efficace. Dans ce contexte, de nouvelles voies de retrait de la résine

implantée doivent être recherchées afin de pouvoir allier efficacité et préservation des matériaux en présence. Le but de cette étude est donc de comprendre les mécanismes en jeu pendant le procédé de retrait de la résine implantée afin de trouver de nouvelles solutions qui pourront être intégrées aux futurs choix technologiques. De plus, la compréhension des mécanismes permettra également d'anticiper les problématiques des technologies futures et de proposer une méthodologie de développement et de caractérisation de nouveaux procédés de retrait de la résine par plasma.

Les travaux de thèses se sont donc déroulés suivant plusieurs axes. Une première partie concerne la **caractérisation de la résine implantée** afin de comprendre les modifications physiques et chimiques induites par l'implantation dans les conditions utilisées pour les technologies CMOS et photonique de STMicroelectronics. Différentes techniques de caractérisation sont utilisées sur deux types de résines et avec plusieurs conditions d'implantation afin de déterminer un protocole expérimental adapté à chaque configuration. Ces caractérisations seront ensuite utilisées toujours dans le chapitre 3 pour étudier les procédés de retrait par les chimies classiques O_2/N_2 et N_2H_2 et aussi d'autres chimies plus exploratoires.

L'étude de ces différents procédés continue au chapitre 4 avec **l'observation et la caractérisation des résidus** présents à la fin du retrait plasma. Cette partie de l'étude permet d'avancer dans le choix de la chimie à utiliser et également de comprendre les mécanismes de formation des résidus.

Les chapitres 4 et 5 de ce travail se concentrent sur la caractérisation de phénomènes observés pendant le retrait de résine implantée : le **popping et le blistering** qui correspondent respectivement à la formation de bulles dans la résine et dans le substrat. La compréhension des mécanismes en jeu permet de proposer des solutions pour éviter ces problèmes.

Ce manuscrit se termine par une discussion sur les principaux résultats obtenus et des perspectives pour des études futures.

Références utilisées dans le chapitre 1

- [1] J. Bardeen and W. H. Brattain, “The Transistor, A Semi-Conductor Triode,” *Phys Rev*, vol. 74, no. 2, pp. 230–231, Jul. 1948.
- [2] K. Dawon, *Electric field controlled semiconductor device*. Google Patents, 1963.
- [3] G. E. Moore, “Cramming more components onto integrated circuits,” *IEEE Solid-State Circuits Soc. Newsl.*, vol. 11, no. 5, pp. 33–35, Sep. 2006.
- [4] S. E. Thompson and S. Parthasarathy, “Moore’s law: the future of Si microelectronics,” *Mater. Today*, vol. 9, no. 6, pp. 20 – 25, 2006.
- [5] X. Garros *et al.*, “Performance and reliability of advanced High-K/Metal gate stacks,” *Microelectron. Eng.*, vol. 86, no. 7, pp. 1609 – 1614, 2009.
- [6] M. Vinet, S. Barraud, and L. Grenouillet, *Method for producing a transistor structure with superimposed nanowires and with a surrounding gate*. Google Patents, 2015.
- [7] A. V. Krishnamoorthy and D. A. B. Miller, “Scaling optoelectronic-VLSI circuits into the 21st century: a technology roadmap,” *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 2, no. 1, pp. 55–76, Apr. 1996.
- [8] J. Lindhard, M. Scharff, and H. E. Schioett, “Range concepts and heavy ion ranges,” *Kgl Dan. Vidensk. Selsk. Mat Fys Medd*, vol. 33, no. 14, Jan. 1963.
- [9] J. D. Plummer, M. D. Deal, and P. B. Griffin, *Silicon VLSI Technology: Fundamentals, Practice and Modeling*. Prentice Hall, 2000.
- [10] K. A. Reinhardt and W. Kern, Eds., *Handbook of silicon wafer cleaning technology*, 2nd ed. Norwich, NY: William Andrew, 2008.
- [11] M. Kikuchi and R. Bersin, “A Dry Process for Stripping As+ Ion-Implanted Photoresist,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 31, no. 6S, p. 2035, Jun. 1992.
- [12] D. Tsvetanova *et al.*, “Degradation of 248 nm Deep UV Photoresist by Ion Implantation,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 8, pp. H785–H794, 2011.
- [13] K. Kinoshita and P. Engesser, “Stripping of High-Dose Ion-Implanted Photoresist Using a Combination of Dry and Wet Single-Wafer Processing,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 2, no. 3, pp. Q34–Q39, 2013.
- [14] Y. Okuyama, “High Dose Ion Implantation into Photoresist,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 125, no. 8, p. 1293, 1978.
- [15] A. Franquet *et al.*, “ToF–SIMS and XPS study of ion implanted 248 nm deep ultraviolet (DUV) photoresist,” *Microelectron. Eng.*, vol. 88, no. 5, pp. 677–679, May 2011.
- [16] J.-J. Lee, “Characterization of Ion-Implanted Photoresist Films by Fourier Transform Infrared Spectroscopy,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 135, no. 3, p. 711, 1988.

- [17] M. N. Kawaguchi, J. S. Papanu, B. Su, M. Castle, and A. Al-Bayati, "Surface characterization of ion-enhanced implanted photoresist removal," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 24, no. 2, pp. 657–663, 2006.
- [18] D. Tsvetanova *et al.*, "Characterization of 248nm Deep Ultraviolet (DUV) Photoresist after Ion Implantation," *ECS Trans.*, vol. 25, no. 5, pp. 187–194, 2009.
- [19] S. Fujimura, J. Konno, K. Hikazutani, and H. Yano, "Ashing of Ion-Implanted Resist Layer," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 28, no. 10R, p. 2130, 1989.
- [20] I. L. Berry III *et al.*, "Photoresist strip challenges for advanced lithography at 20nm technology node and beyond," presented at the Proc. SPIE, 2012, vol. 8328, p. 83280J.
- [21] Hartney M.A., Hess D.W., and Soane D.S., "Oxygen plasma etching for resist stripping and multilayer lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 7, no. 1, pp. 1–13, Feb. 1989.
- [22] S. Luo *et al.*, "Effluent Management for Non-Oxidizing Plasma Strip Processes," *ECS Trans.*, vol. 34, no. 1, pp. 433–438, Mar. 2011.
- [23] B. Thedjoisworo, D. Cheung, and V. Crist, "Comparison of the effects of downstream H₂- and O₂-based plasmas on the removal of photoresist, silicon, and silicon nitride," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 31, no. 2, p. 021206, 2013.
- [24] D. Shamiryman, D. Radisic, and W. Boullart, "In-line control of Si loss after post ion implantation strip," *11th SEMATECH Surf. Prep. Clean. Conf.*, vol. 87, no. 9, pp. 1669–1673, Nov. 2010.
- [25] L. Diao, S. Ross, B. Elliston, L. Hou, and A. Kadavanich, "Novel strip process strategy for metal gate," *ECS Trans.*, vol. 44, no. 1, pp. 369 – 76, 2012.
- [26] S. Luo, F. Torregrosa, J. DeLuca, J. Hou, I. Berry, and D. Roh, "Study of Post Plasma Doping Photoresist Strip," *ECS Trans.*, vol. 44, no. 1, pp. 363 – 8, 2012.
- [27] S. Luo, O. Escorcias, D. Mattson, C. Waldfried, D. Roh, and I. Berry I., "Study of Controlled Oxygen Diffusion Approaches for Advanced Photoresist Strip," *Diffus. Defect Data Part B Solid State Phenom.*, vol. 187, pp. 93 – 6, 2012.
- [28] B. A. Thedjoisworo, D. Cheung, and D. Zamani, "Characterization of hydrogen–plasma interactions with photoresist, silicon, and silicon nitride surfaces," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 30, no. 3, p. 031303, 2012.
- [29] A. Izumi and H. Matsumura, "Photoresist Removal using Atomic Hydrogen Generated by Heated Catalyzer," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 7R, p. 4639, 2002.
- [30] L. S. Wang *et al.*, "Characterization of CF₄ plasma induced damage during dry ashing and residue removal process," presented at the 6th International Symposium on Plasma Process-Induced Damage, Monterey (USA), 2001, pp. 29–32.
- [31] A. V. Kadavanich, Sang Hoon Shim, I. H.M. Meyer, S. E. Savas, and E. Lara-Curzio, "Chemical and mechanical analysis of HDIS residues using Auger Electron Spectroscopy

- and nanoindentation,” *Diffus. Defect Data Part B Solid State Phenom.*, vol. 145–146, pp. 261–4, 2009.
- [32] K. Han, C. Waldfried, and S. Berry, “Study on silicon surface oxidation of post-implant resist cleaning,” *Microelectron. Eng.*, vol. 86, no. 2, pp. 155–159, Feb. 2009.
- [33] I. L. Berry, C. Waldfried, K. Han, S. Luo, R. Sonnemans, and M. Ameen, “Effects of resist strip and clean on USJ performance,” presented at the International Workshop on Junction Technology, Piscataway, NJ, USA, 2008, pp. 89 – 94.
- [34] I. L. Berry, C. Waldfried, S. Luo, and O. Escorcía, *Plasma mediated ashing processes*. Google Patents, 2011.
- [35] Makoto Saito, Hideo Eto, Kayoko Omiya, Tetsuya Homma, and Takao Nagatomo, “Highly Selective Photoresist Ashing by Addition of Ammonia to Plasma Containing Carbon Tetrafluoride,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 2, pp. G59–G62, 2001.
- [36] S. Yegnasubramanian, C. W. Draper, and C. W. Pearce, “TEM Investigation of Implanted Photoresist Residues Remaining After Oxygen Plasma Ashing,” *MRS Proc.*, vol. 265, Jan. 1992.
- [37] I. L. Berry III, “Chapter 1: Fundamentals of Downstream Ashing Technology.” Axcelis Technologies, 2007.
- [38] Kirkpatrick Andy, Fernandes Neil, Uk Tinal, and Patrizi Gary, “Eliminating heavily implanted resist in sub-0.25- μm devices,” *Micro-St. Monica*, vol. 16, no. 7, pp. 71–84, Jul. 1998.
- [39] Seokbin Yu, Changwook Park, and Won Gyu Lee, “Residue Formation in The Removal of Ion Implanted Photoresist,” *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 33, pp. S80–S83, 1998.
- [40] D. D. She, L. R. Zhao, Z. Q. Wang, X. Y. Ma, and W. G. Wu, “Analysis of cotton-like silica contaminants induced by oxygen containing plasma stripping of organic structures on silicon wafer,” presented at the 17th International Conference on Solid-State Sensors, Piscataway, NJ, USA, 2013, pp. 135 – 8.
- [41] A. Zakharov, M. Lenski, S. Metzger, and C. Kruger, “Shortening of plasma strip process resulting in better removal of photo resist after high dose implantation,” *Diffus. Defect Data Part B Solid State Phenom.*, vol. 145–146, pp. 265 – 8, 2009.

Chapitre 2

Dispositif expérimental

I. Préparation des échantillons	35
I.A. La photolithographie	35
I.A.1. Les résines	35
I.A.2. Le procédé de photolithographie	36
I.A.3. Les motifs.....	38
I.B. L'implantation.....	38
I.C. Le retrait par plasma.....	40
I.C.1. Présentation de l'équipement utilisé.....	40
I.C.2. Les paramètres utilisés et les chimies disponibles	41
I.C.3. Le système de détection de fin d'attaque.....	42
I.D. Le nettoyage humide	43
I.E. L'étape de recuit.....	44
II. Les techniques de caractérisation	45
II.A. Analyse thermique de la résine	45
II.B. Etude morphologique et dimensionnelle.....	46
II.B.1. Interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon.....	46
II.B.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	47
II.B.3. Microscopies électroniques en transmission (MET et METB).....	48
II.B.4. Analyse dispersive en énergie (EDX).....	49
II.B.5. Microscopie à force atomique (AFM).....	50
II.B.6. Ellipsométrie	52
II.C. Caractérisations physicochimiques	52
II.C.1. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	52
II.C.2. Spectroscopie des électrons Auger	56
II.C.3. Spectroscopie infrarouge (FTIR et ATR).....	57
II.C.4. Spectroscopie de masse à ionisation secondaire (SIMS).....	59
II.C.5. La réflectométrie de rayons X (XRR).....	60
II.D. Propriétés mécaniques	62
III. Les simulations (SRIM)	64
Références utilisées dans le chapitre 2	66

Le but de ce second chapitre est d'expliquer la façon dont les échantillons ont été préparés et de présenter les différents matériaux utilisés (substrats, dépôts et résine). Les conditions expérimentales utilisées pour l'application CMOS et photonique sont clairement énoncés. Les différentes techniques de caractérisations utilisées pour la résine implantée et pour l'étude des substrats sont présentées ainsi que les paramètres d'analyse utilisés dans chaque cas.

I. Préparation des échantillons

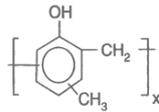
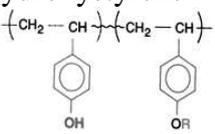
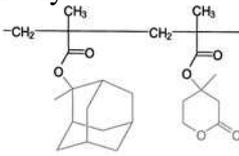
Que ce soit pour l'application CMOS ou photonique, les substrats utilisés sont des plaques de silicium de 300 mm de diamètre. La préparation des échantillons utilisés a nécessité plusieurs étapes dont la photolithographie, l'implantation, le retrait par plasma et le nettoyage humide qui sont décrites ci-après.

I.A. La photolithographie

I.A.1. Les résines

Les résines utilisées pour la photolithographie sont constituées d'une matrice polymère, d'un ou plusieurs composés photoactifs (PAC) mélangés ou liés au squelette carboné de la matrice polymère mais aussi d'autres éléments comme des surfactants. Ces résines ont la particularité d'être sensible à une longueur d'onde donnée. Cette caractéristique permet de différencier plusieurs familles de résines présentées dans le TABLEAU 1.

TABLEAU 1. Liste des sources utilisées pour l'exposition pendant l'étape de photolithographie

Source	Longueur d'onde	Exemple de résine
G-Line	436nm	
I-Line	365nm	Novolak 
DUV (KrF)	248nm	Polyhydroxystyrène 
DUV (ArF)	193nm	Méthacrylate 
EUV (Soft X-Ray)	13.5 nm	
eBeam (électrons)	-	

Les résines utilisées dans cette étude sont des résines positives DUV (Deep Ultra Violet) sensibles à la longueur d'onde 248 nm et dont les compositions ne sont pas connues précisément. Le film de résine est déposé par le procédé de centrifugation-évaporation présenté dans le paragraphe suivant. Les épaisseurs de résine utilisées ici sont de 215 nm et 1,4 μm pour les applications CMOS et photonique respectivement. On parlera donc de « résine fine » pour le CMOS et de « résine épaisse » pour la photonique.

I.A.2. Le procédé de photolithographie

Le couchage de la résine

Avant le couchage de la résine, une étape de préparation de surface appelée « priming » est réalisée. La résine est ensuite uniformément étalée par centrifugation et évaporation (FIGURE 1). Une fois le film de résine couché sur le substrat, un recuit est effectué (Post Apply Bake ou softbake) suivi par une étape de refroidissement. Ce recuit permet l'évaporation d'une partie des solvants présents dans le film de résine, de renforcer l'adhésion de la résine sur le substrat et d'améliorer l'uniformité et la reproductibilité du procédé d'étalement de la résine.

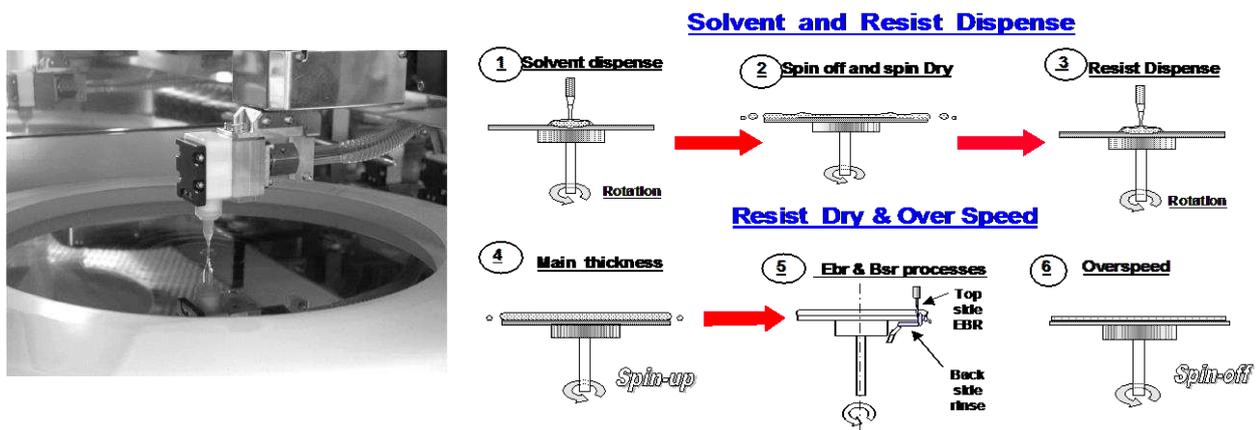


FIGURE 1. Photo de la dispense de résine sur le substrat (issue de [1]) et schématisation du procédé d'étalement de la résine

L'étape d'exposition

Le film de résine subit ensuite l'exposition à une source lumineuse de longueur d'onde donnée à travers un masque afin de définir les motifs de résine que l'on cherche à obtenir. Pour que ces motifs soient de plus en plus fins et donc pour définir des zones de plus en plus étroites, la tendance est de diminuer la longueur d'onde du rayonnement pour des raisons de résolution optique. Cela implique de développer de nouvelles familles de résine (TABLEAU 1).

Cependant, cette baisse de la longueur d'onde induit une augmentation de l'énergie des photons et donc pour une valeur de dose constante, une diminution du nombre de photons qui vont modifier chimiquement la résine. Ce problème est prépondérant pour les longueurs d'onde

inférieures à 248 nm ce qui explique l'utilisation de résines à amplification chimique (CAR). Pour ces résines, le transfert des motifs du masque se fait en deux étapes. La longueur d'onde choisie est absorbée par le composé photoactif appelé PAG dans ce cas car il permet la libération d'un acide qui va réagir avec le groupement protecteur de la résine. Cette réaction est activée lors du recuit qui suit l'exposition (PEB pour « Post Exposure Bake ») et qui permet de faire diffuser et réagir l'acide. Dans ces zones exposées, la résine devient donc soluble dans la solution basique utilisée pendant le développement et la résine non exposée reste insoluble. Dans ce cas on parle de résine positive. Au contraire, lorsque ce sont les zones non exposées qui sont solubles dans le développeur, la résine est dite « négative ». Un exemple de réaction de déprotection est présenté sur la *FIGURE 2* avec une résine de type 248 nm dont la chaîne principale est constituée de polyhydroxystyrène (PHS) et dont le groupement protecteur est le ter-butoxycarbone (t-BOC).

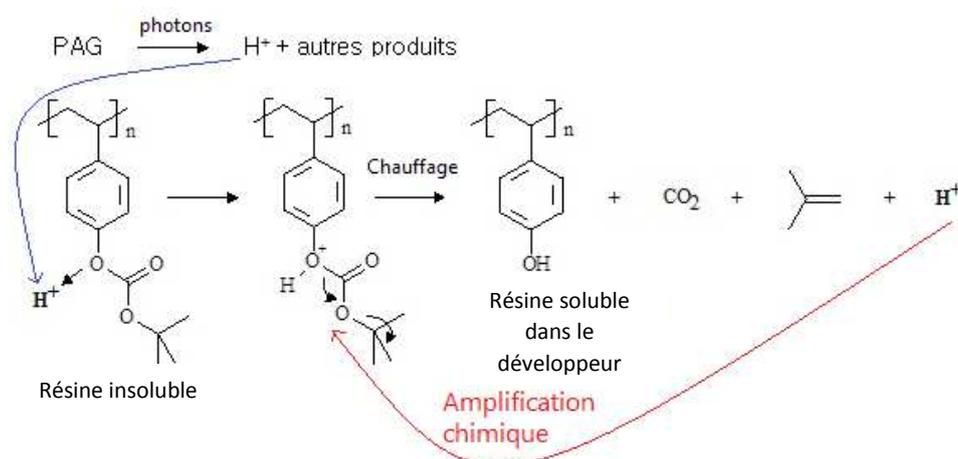


FIGURE 2. Schéma du mécanisme de déprotection d'une résine 248 nm pendant l'exposition et le recuit

Le développement

L'étape de développement permet de révéler l'information contenue dans le film de résine par la dissolution des zones qui ont été exposées (dans le cas d'une résine positive). La solution utilisée pour le développement est principalement aqueuse à base de TMAH (Tetra Methyl Ammonium Hydroxide).

Deux types de plaques sont utilisés dans cette étude : des plaques entièrement recouvertes de résine et des plaques avec des motifs de résine. Elles suivent toutes le procédé de photolithographie décrit ci-dessus. Pour les plaques entières, une très légère exposition de la résine suivie du développement est réalisée après le couchage afin de reproduire le mieux possible l'état de la résine avant l'étape d'implantation.

1.A.3. Les motifs

Des expériences ont également été réalisées sur les plaques avec des motifs de résine. Pour ce faire, la résine subit l'étape d'exposition à travers un masque ce qui permet d'exposer les parties de la résine qui vont être ensuite retirées lors du développement.

Des masques différents ont été utilisés pour la formation des source et drain en CMOS d'une part et l'implantation de la photodiode pour la photonique d'autre part. Pour l'application CMOS, le taux d'ouverture du masque est de 45% ce qui signifie que 55% de la plaque est recouverte de résine à la fin du procédé de photolithographie. Ce masque comporte différentes zones avec des densités et des tailles de motifs variables. Pour cette étude, les observations ont été réalisées dans des zones mémoires (appelées SRAM) qui sont des endroits critiques (en particulier pour les résidus) avec une forte densité de lignes de résines de 180 nm de largeur (*FIGURE 3.a*). Par contre pour l'implantation des parties N des photodiodes, les plaques sont recouvertes à 99,9% de résine et les observations sont réalisées dans des ouvertures de 1,3 μm de côté (*FIGURE 3.b*) ou au niveau des marques d'alignement.

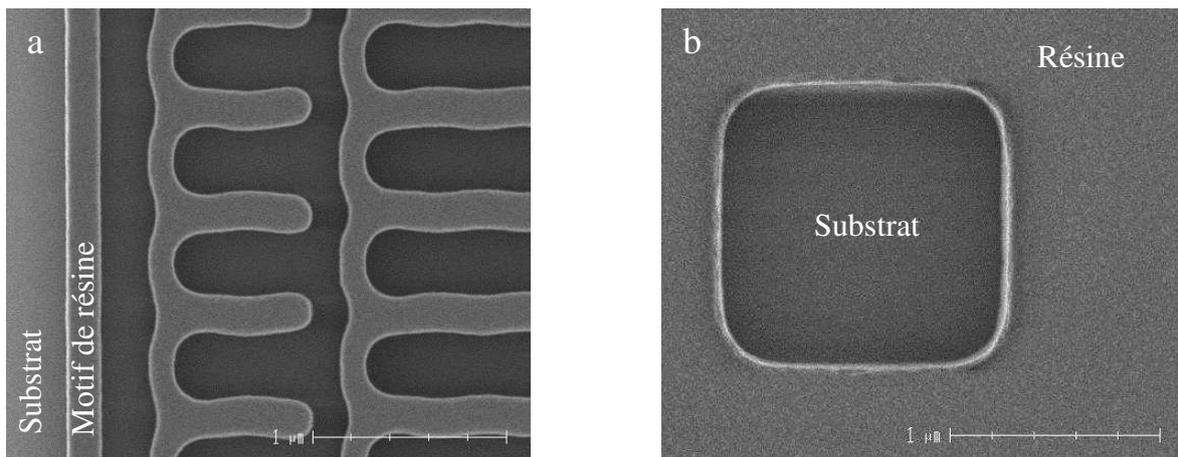


FIGURE 3. Exemple de motifs de résine observés pour l'application a) CMOS et b) photonique

1.B. L'implantation

Les étapes d'implantation ont été réalisées dans un équipement Applied Materials VISta présenté sur la *FIGURE 4*. Tout d'abord, un filament parcouru par un courant électrique émet des électrons qui sont attirés vers une cathode avant d'être réémis et accélérés par la tension d'arc vers « l'arc chamber ». Ils rentrent alors en collision avec les molécules de gaz (BF_3 , PH_3 , AsH_3) ce qui permet la formation d'un plasma contenant entre autres des ions positifs. On estime alors que 3% des dopants sont présents sous forme ionisée dans la chambre d'arc. Le plasma passe ensuite près d'une électrode de suppression qui permet d'éliminer les électrons et les espèces neutres du plasma laissant intacts les ions qui sont attirés à travers l'électrode d'extraction par un potentiel positif. Le faisceau d'ions ainsi créé contient plusieurs

espèces et il convient alors de sélectionner les ions désirés. Cette sélection est effectuée par un analyseur de masse magnétique.

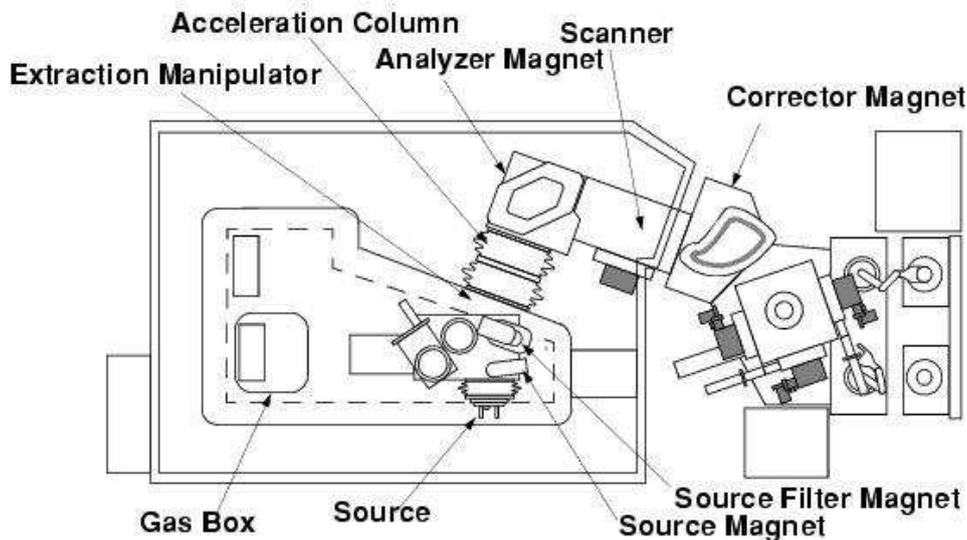


FIGURE 4. Schéma de l'équipement d'implantation

Différentes conditions d'implantation ont été utilisées en fonction de l'application visée : CMOS de type 28nm ou photonique. Elles sont récapitulées dans le TABLEAU 2.

Pour l'application CMOS, la séquence d'implantation de référence pour la formation des source et drain des transistors de type N (appelée « NSD » par la suite) est composée de trois étapes successives : une implantation de phosphore P à une énergie de 4 keV et une dose de $1,5E15$ at/cm² suivi d'une implantation As 9 keV $2E15$ at/cm² et enfin de P 3 keV $1,5E15$ at/cm². Les résultats obtenus avec cette séquence seront comparés à ceux des étapes individuelles suivante : P 4 keV et 9 keV à $1,5E15$ at/cm² et As 4 keV et 9 keV à $2E15$ at/cm².

Pour l'application photonique qui nécessite des implantations plus profondes, l'étude se focalisera sur le cas du phosphore implanté à 80 keV avec des doses de 1 et $5E15$ at/cm².

TABLEAU 2. Récapitulatif des conditions utilisées pour les deux applications étudiées

	Photonique	CMOS
Photolithographie	Résine épaisse de 1,4 μ m	Résine fine de 215 nm
Implantation	P 80 keV $1E15$ at/cm ²	P 4 keV $1,5E15$ at/cm ² As 9 keV $2E15$ at/cm ² P 3 keV $1,5E15$ at/cm ²

I.C. Le retrait par plasma

I.C.1. Présentation de l'équipement utilisé

Dans toute cette étude, les retraits de résine implantée sont effectués dans une Gamma GxT commercialisée par LamResearch. Il s'agit d'un équipement de production compatible avec des substrats de 300 mm de diamètre. Il est composé d'une grande enceinte contenant 6 stations constituées d'un plateau chauffant (de 130°C à 300°C) et de cinq sources plasma placées au-dessus de chaque plateau. Le premier plateau n'a pas de source associée et sert de station de préchauffe (*FIGURE 5*).

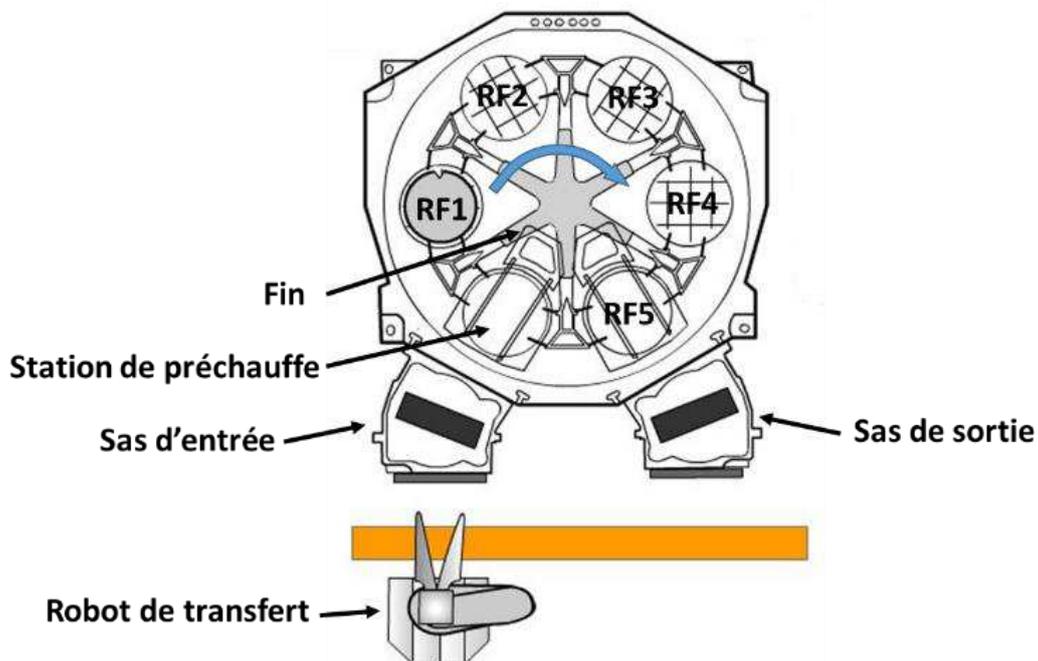


FIGURE 5. Schématisation de l'équipement utilisé pour le retrait de résine implantée (GAMMA GxT)

Les sources plasma utilisées sont des réacteurs ICP (Inductively Coupled Plasma) de forme hélicoïdale (*FIGURE 6*). Elles comprennent un dôme en quartz entouré d'une bobine inductive alimentée par un générateur radiofréquence (RF). Les gaz sont introduits par le haut du dôme et le plasma est généré par l'énergie transmise par la bobine.

A la sortie de cette source plasma, on trouve un filtre constitué d'une plaque métallique percée de trous et appelée « showerhead » qui permet notamment d'uniformiser la répartition des molécules arrivant à la surface de la plaque et de protéger la plaque de l'exposition directe au plasma. En effet, son rôle est d'empêcher le transport des ions vers la plaque en favorisant les recombinaisons entre les ions et les électrons. Seules les espèces neutres (radicaux, molécules et atomes) atteignent donc la surface de la plaque et on parle donc d'un plasma déporté ou « downstream ».

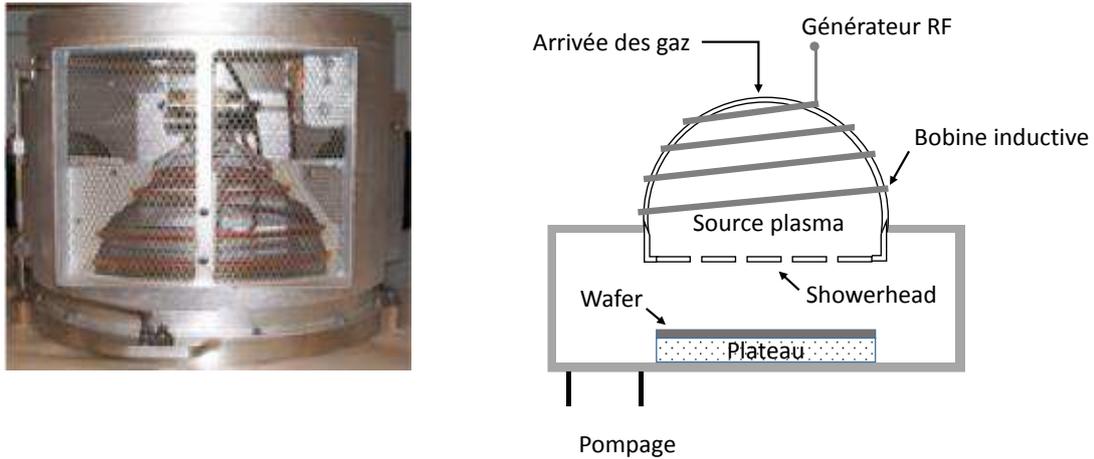


FIGURE 6. Photo et schématisation d'une source plasma présente dans l'équipement

Lors d'un procédé standard, les plaques passent par chacun des six plateaux présents dans l'enceinte. Elles reposent sur un support tournant appelé « fin » qui permet de les faire passer d'une station à une autre. Cette configuration permet notamment de pouvoir traiter plusieurs plaques en même temps et donc d'augmenter le nombre de procédés effectués sur une durée donnée. Cependant, il est tout de même possible de ne faire passer la plaque que sur un seul plateau. C'est ce qui est utilisé au chapitre 3 pour effectuer des procédés partiellement.

1.C.2. Les paramètres utilisés et les chimies disponibles

Les paramètres du procédé de retrait de la résine les plus importants sont la pression, la puissance source, la température, la durée du retrait et la chimie utilisée.

La valeur de température fixée à 285°C tout au long de cette étude correspond à celle des plateaux. Pour moduler la température de la plaque, il est possible de changer la position du plateau chauffant par rapport à la plaque (FIGURE 7). Cette solution sera utilisée dans les chapitres 5 et 6 pour appliquer une rampe de température au début du procédé de retrait de la résine. Dans tous les cas, la température de la plaque n'est pas connue précisément. Cependant, il existe un programme de simulation sur l'équipement permettant d'obtenir l'évolution de la température théorique de la plaque en fonction du temps.

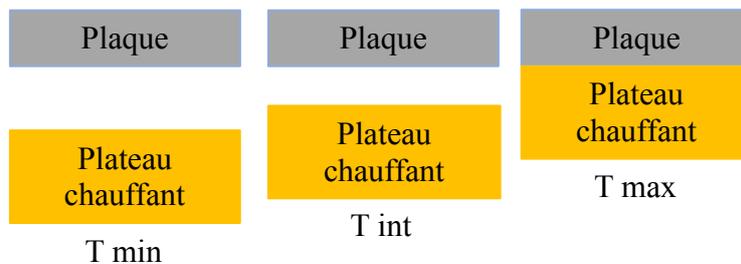


FIGURE 7. Schématisation de la position de la plaque et du plateau chauffant pour changer la température

Dans l'équipement utilisé, la pression peut varier entre 900 et 1500 mTorr et la valeur choisie ici est de 1500 mTorr. Elle n'a été modifiée que dans le chapitre 6 dans le but d'optimiser le procédé.

La durée du procédé est différente pour chaque étape de retrait d'une résine implantée car elle dépend de nombreux paramètres notamment l'épaisseur à retirer et les paramètres d'implantation. Ainsi, pour l'application CMOS utilisant une résine fine et de faibles énergies d'implantation, la durée du procédé de référence est de 30 s par plateau. Dans les expériences présentées dans ce manuscrit cette durée est plutôt de 60 s par plateau afin d'exacerber les différents phénomènes observés. Pour la résine épaisse utilisée en photonique, le temps de procédé est de 25 s par station. Tous les procédés sont réalisés avec un temps de procédé fixe malgré la présence des systèmes de détection de fin d'attaque.

Différents gaz peuvent être utilisés pendant le procédé avec un débit total compris entre 20 000 et 50 000 sccm (soit des cm³/min dans des conditions standard de température et de pression). Dans cette étude, le débit total de gaz a été gardé constant à une valeur de 25000 sccm autant que possible. Un récapitulatif des mélanges et débits utilisés est proposé dans le *TABLEAU 3*.

TABLEAU 3. Récapitulatif des mélanges gazeux utilisés

Mélange gazeux	Composition
O ₂ /N ₂	95% O ₂
N ₂ H ₂	3% H ₂
He/H ₂	3% H ₂
Ar/H ₂	10% H ₂
O ₂ /He	95% O ₂
O ₂ /Ar	95% O ₂
N ₂ O	100% N ₂ O

1.C.3. Le système de détection de fin d'attaque

L'équipement utilisé dans cette étude est équipé d'un système de détection de fin d'attaque (DFA) appelé aussi "End Point Detection" (EPD). Ce système est basé sur le suivi des raies d'émission du plasma par un spectromètre. Ces systèmes de détection sont au nombre de trois sur l'équipement utilisé et sont situés sur les stations 2 à 5.

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour détecter la fin de la réaction de retrait de la résine. La première est de suivre l'émission des espèces réactives présentes dans le plasma :

lorsque la réaction est terminée ils ne sont plus consommés et donc le signal augmente. Au contraire, si on monitore l'émission des produits de réaction formés lors du retrait de la résine, la fin du procédé se traduit par la diminution du signal.

Avec l'équipement utilisé ici, deux raies peuvent être suivies : 310 nm et 387 nm qui correspondent respectivement à OH et CN. On utilisera la première avec les chimies oxydantes et la seconde pour les chimies à base d'hydrogène et on suivra dans les deux cas la formation des produits de réaction.

Un exemple de signal est présenté sur la *FIGURE 8*. Une forte augmentation est observée au début du procédé plasma et correspond donc à la réaction de retrait de la résine puis elle diminue aussi brusquement traduisant ainsi la fin de la réaction (« End Point »). A partir de ce moment, il est d'usage de continuer le traitement plasma (« Overash ») pour s'assurer que le retrait de la résine soit complet et pour éliminer les résidus. Ce temps additionnel correspond souvent à 100% du temps qu'il a fallu pour retirer la résine.

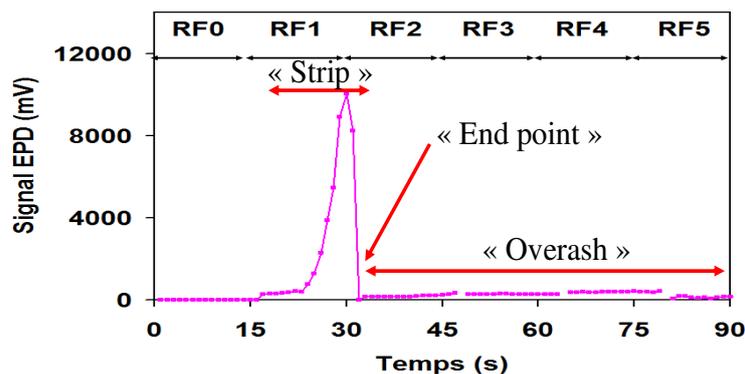


FIGURE 8. Exemple de signal de détection de fin d'attaque pour le retrait d'une résine

I.D. Le nettoyage humide

Le retrait de la résine par plasma est souvent suivi d'un nettoyage humide qui permet d'enlever les résidus restants. Ce nettoyage humide est réalisé sur la face active avec une injection de la chimie de nettoyage au centre de la plaque elle-même en rotation. Ce nettoyage est suivi d'un rinçage à l'eau déionisée et d'un séchage par centrifugation.

Les deux types de nettoyage utilisés pour chacune des applications (CMOS ou photonique) contiennent les mêmes chimies mais avec des durées différentes : un SPM (H_2SO_4/H_2O_2) à 80°C et un SC1 ($NH_4OH/H_2O_2/H_2O$) à 65°C. Pour l'application CMOS, le SPM dure 13s et il est suivi d'un nettoyage SC1 long de 40 s avec l'utilisation de nanosprays à un débit maximum (120 L/min). Le nettoyage utilisé en photonique contient un SC1 plus court (5 s) à la suite du SPM de 16s. Dans ce cas, les nanosprays sont au débit minimum (40 L/min).

1.E. L'étape de recuit

Lorsque toutes les étapes d'implantation nécessaires pour la formation des LDD et des source/drain sont réalisées, un recuit final à haute température (autour de 1000°C) est réalisé. Le but de ce recuit est double : activer électriquement les dopants et réparer le réseau cristallin du silicium. En effet, à haute température, les atomes de silicium retournent dans leur site cristallographique initial et les dopants se placent dans les sites de substitution du réseau cristallin. Pour éviter la diffusion des dopants durant ce recuit, la montée en température est très courte (« spike anneal »). Ce procédé est réalisé dans des équipements spécifiques qui utilisent des lasers à haute puissance, des faisceaux d'électrons ou des lampes halogènes de forte intensité comme source.

Cette étape n'a pas été réalisée dans cette étude.

II. Les techniques de caractérisation

La mise en place d'un protocole expérimental adapté à l'étude des résines implantées nécessite l'utilisation de plusieurs moyens de caractérisation permettant une étude thermique, morphologique, physico-chimique et mécanique. Les techniques utilisées dans cette étude sont décrites ci-après.

II.A. Analyse thermique de la résine

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont pour objectif de caractériser les matériaux, en particulier les polymères. Il est notamment possible de détecter les températures caractéristiques d'une résine comme les températures de déprotection thermique.

Le principe de l'analyse est de mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à une augmentation de température à l'aide d'une balance de précision étalonnée.

Pour analyser la résine, les échantillons ont été préparés de la même façon que décrit dans la section précédente. Cette analyse étant faite sur poudre, le film de résine a été décollé du substrat à l'aide d'un morceau de silicium pour être introduit dans le creuset de la balance. L'équipement utilisé pour ces mesures est un analyseur Q5000 de TA Instrument. La température de la thermobalance est régulée par un flux d'azote qui sert également à éviter les réactions d'oxydation. L'analyse thermique est effectuée par une rampe qui débute à température ambiante et jusque 600°C avec une vitesse de 10°C/min.

Un exemple d'analyse est présenté sur la *FIGURE 9*. Les résultats sont présentés sous forme de la variation relative de la masse de l'échantillon en fonction de la température ce qui permet de quantifier ces pertes. La dérivée de ce signal est également utilisée afin d'observer plus précisément les pics correspondants aux températures caractéristiques du matériau.

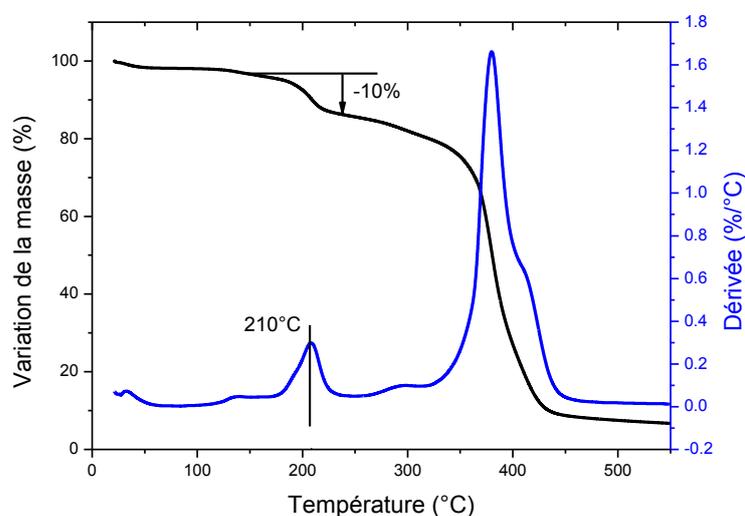


FIGURE 9. Exemple d'ATG obtenue sur une résine non implantée

II.B. Etude morphologique et dimensionnelle

Plusieurs techniques de microscopie ont été utilisées afin de pouvoir observer les résidus présents à la fin du procédé de retrait de la résine. Des vues en coupe ont également été faites pour observer les motifs de résine. Toutes ces analyses se basent sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un échantillon.

II.B.1. Interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon

Lorsque qu'un faisceau d'électrons (dits « primaires ») entre en contact avec un échantillon, plusieurs types d'interactions ont lieu [2] :

- des interactions élastiques principalement entre les électrons primaires et les noyaux des atomes de l'échantillon qui entraînent des changements de direction des électrons
- des interactions inélastiques entraînant des pertes d'énergie. Cette énergie est principalement transférée aux électrons présents sur les orbitales atomiques mais peut également être dissipée sous forme radiative

Ces différentes interactions conduisent à plusieurs émissions résumées dans la (*FIGURE 10*). On retrouve notamment [2] :

- les électrons rétrodiffusés d'énergie supérieure à 50 eV qui sont des électrons primaires ayant perdu peu d'énergie et qui ressortent de l'échantillon. Ces électrons sont très sensibles aux contrastes topographique et chimique
- des électrons secondaires d'énergie inférieure à 50 eV qui correspondent à des électrons primaires ayant perdu beaucoup d'énergie ou des électrons arrachés par ionisation et provenant des bandes de valence des atomes de l'échantillon. De par leur faible énergie, ces électrons proviennent principalement de la surface et donnent donc des informations sur la topographie. Il sont donc utilisés pour la microscopie électronique à balayage (voir II.B.2).

Il est également possible que les électrons primaires entraînent l'ionisation d'un atome et donc l'éjection d'un électron de cœur de cet atome qui se trouve alors à l'état excité. Pour se désexciter, celui-ci va alors émettre un électron Auger caractéristique pouvant s'accompagner d'un photon X très énergétique. Ceux-ci sont utilisés pour la spectroscopie Auger (voir II.C.2) et les analyses dispersives en énergie (voir II.B.4)

Les électrons primaires réagissent dans un volume d'interaction en forme de poire (FIGURE 10) dont la taille dépend de la tension d'accélération, du numéro atomique et de la densité de l'échantillon.

Si l'échantillon est suffisamment fin, certains électrons peuvent le traverser et former un faisceau transmis qui est utilisé pour la microscopie électronique en transmission (voir II.B.3)

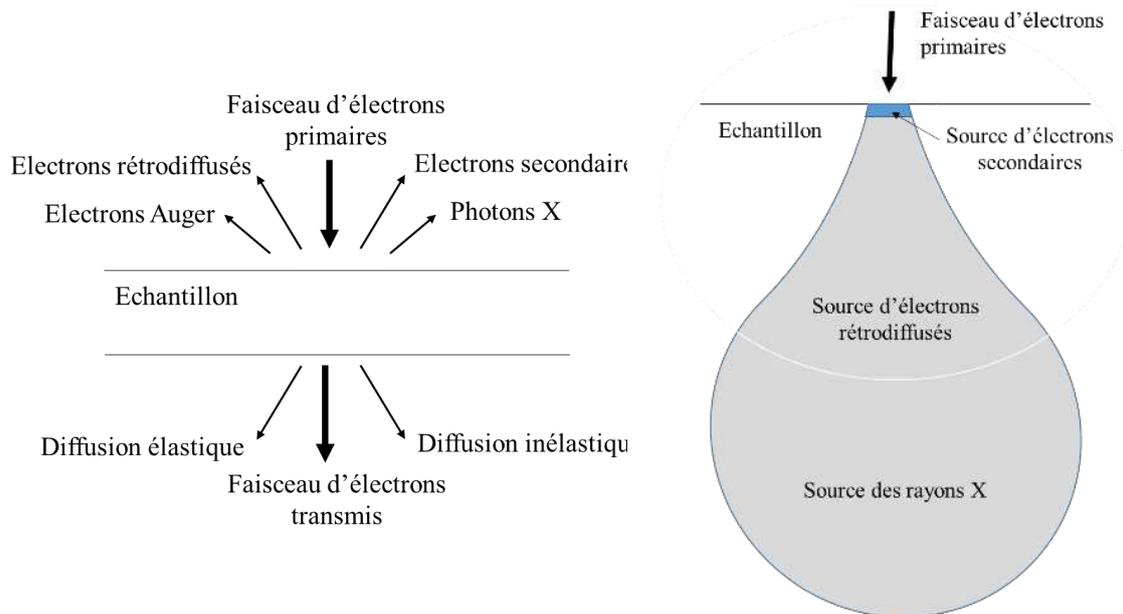


FIGURE 10. Schématisation de l'interaction entre un faisceau d'électron et l'échantillon

II.B.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique très utilisée pour les observations, que ce soit la surface de la plaque ou les vues en coupe. Son objectif est de construire une image de l'échantillon grâce à des contrastes chimiques et topographiques.

Le principe de cette microscopie est de construire cette image point par point grâce au déplacement d'un faisceau très fin d'électrons à la surface de l'échantillon et à l'analyse du signal résultant de l'interaction entre ces électrons et l'échantillon. Pour observer la surface d'un échantillon, seuls les électrons provenant des interactions proches de la surface ont un intérêt : ce sont donc les électrons secondaires qui sont détectés (FIGURE 10). L'image est alors formée grâce à deux types de contrastes. Tout d'abord, le contraste topographique dû au fait que le nombre d'électrons secondaires émis dépend de l'inclinaison de la surface analysée par rapport au faisceau incident. C'est en particulier grâce à ce contraste qu'il est possible de discerner clairement les contours des motifs. En second, le contraste chimique est rendu possible par le fait que le rapport entre les électrons secondaires et les électrons incidents dépend du numéro atomique de l'atome analysé.

Les électrons du faisceau incidents sont émis sous vide par effet de champ c'est-à-dire par une forte tension appliquée entre une cathode pointue et une anode. Un champ électrique important est donc créé au niveau de la pointe de cathode en tungstène et des électrons y sont donc arrachés et accélérés vers l'anode. Les électrons ainsi formés possèdent une énergie comprise entre quelques eV et 40 eV et sont focalisés grâce à un système de lentilles magnétiques pour obtenir un faisceau avec une taille de spot de l'ordre du nanomètre. Ce faisceau entre alors dans l'enceinte d'observation sous vide où il va scanner point par point l'échantillon. Pour pouvoir couvrir toute la zone rectangulaire à observer, le faisceau est dévié grâce à un système de déflexion magnétique piloté par un générateur de balayage. Le détecteur est placé en regard de l'échantillon et recueille les électrons secondaires.

Dans cette étude, les défauts ont été observés en vue de dessus sur plaque entière grâce à un MEB-CD CG5000 de l'équipementier Hitachi habituellement utilisé pour des mesures de dimensions critiques. L'équipement a été utilisé avec une tension d'accélération de 800 V, un courant de 6 pA et un grossissement de 50 k. Ceci permet d'obtenir une résolution spatiale de quelques nm.

Pour les observations de motif en vue transversale, les échantillons sont clivés et recouverts d'une couche d'argent grâce à un métalliseur. L'équipement utilisé est un S-4800 d'Hitachi avec une tension d'accélération de 10 kV et un courant de 2 μ A.

II.B.3. Microscopies électroniques en transmission (MET et METB)

La seconde méthode de microscopie utilisée est la microscopie électronique en transmission (MET). Son objectif est également de pouvoir réaliser des observations et étudier les matériaux à l'échelle nanométrique. Il existe deux modes pour la microscopie en transmission : la MET qui permet d'obtenir une image globale de l'échantillon et à la MET à balayage (METB) qui reconstruit l'image point par point [3].

Contrairement à la technique précédente qui utilise les électrons secondaires, il s'agit ici d'analyser les électrons transmis qui traversent l'échantillon (*FIGURE 10*).

Le principe de la MET peut être assimilé à un projecteur de diapositive. La source est constituée d'un canon à électrons qui sont ensuite condensés par un système de lentilles avant d'atteindre l'échantillon en un faisceau incident parallèle. Ce faisceau va ensuite traverser l'échantillon et atteindre l'objectif constitué d'une lentille (*FIGURE 11*). A partir de là deux modes sont possibles : un mode image dans lequel on observe l'image agrandie de l'échantillon sur un écran et un mode diffraction où l'on observe la figure de diffraction formée dans le plan focal image de l'objectif.

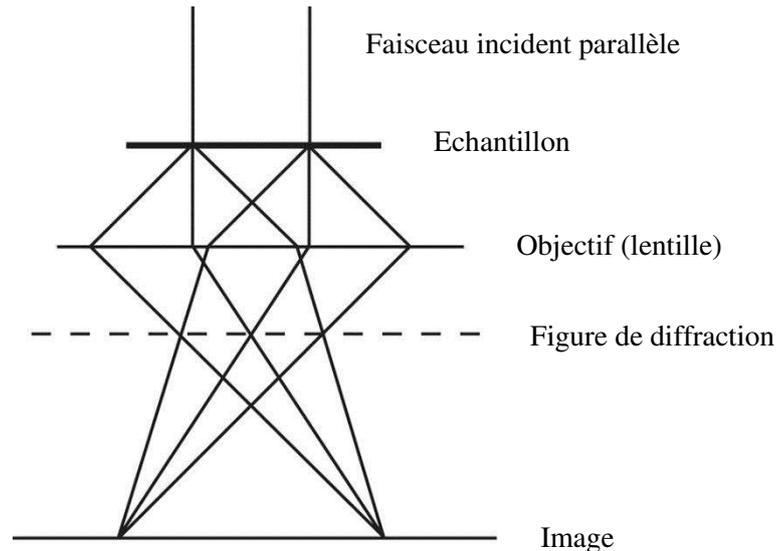


FIGURE 11. Schématisation du fonctionnement de la MET

Le principe de la METB est le même à la différence que le faisceau d'électrons primaires est focalisé pour former un faisceau très fin qui va balayer l'échantillon.

Pour ces deux types d'analyses il est nécessaire d'utiliser des lamelles de faible épaisseur (environ 100 nm) préparées grâce à un microscope électronique à balayage couplé à une sonde ionique focalisée (FIB pour Focus Ion Beam en anglais). Cette étape de préparation est précédée par l'encapsulation de l'échantillon.

Ces deux modes ont été utilisés sur un équipement Osiris de la société FEI permettant d'avoir une résolution spatiale de 0,5 nm et une précision de mesure de $\pm 5\%$. La tension d'accélération utilisée est de 200 keV. Les échantillons sont encapsulés car du chrome et du platine et les lamelles sont préparées grâce à un FIB Helios 3 de FEI.

II.B.4. Analyse dispersive en énergie (EDX)

Une analyse dispersive en énergie (EDX en anglais) est souvent mise en œuvre avec l'imagerie par METB afin de connaître la composition chimique de l'échantillon au niveau de la zone analysée.

Cette technique est basée sur la détection des photons X émis lors de la désexcitation des atomes de l'échantillon (FIGURE 10). Leur énergie est caractéristique de la nature chimique de l'atome et la quantité détectée est représentative de la concentration de l'élément. Un spectre comme celui représenté sur la FIGURE 12 est alors obtenu en chaque point et il est possible de reconstituer une image en représentant les éléments détectés sur les spectres par une couleur.

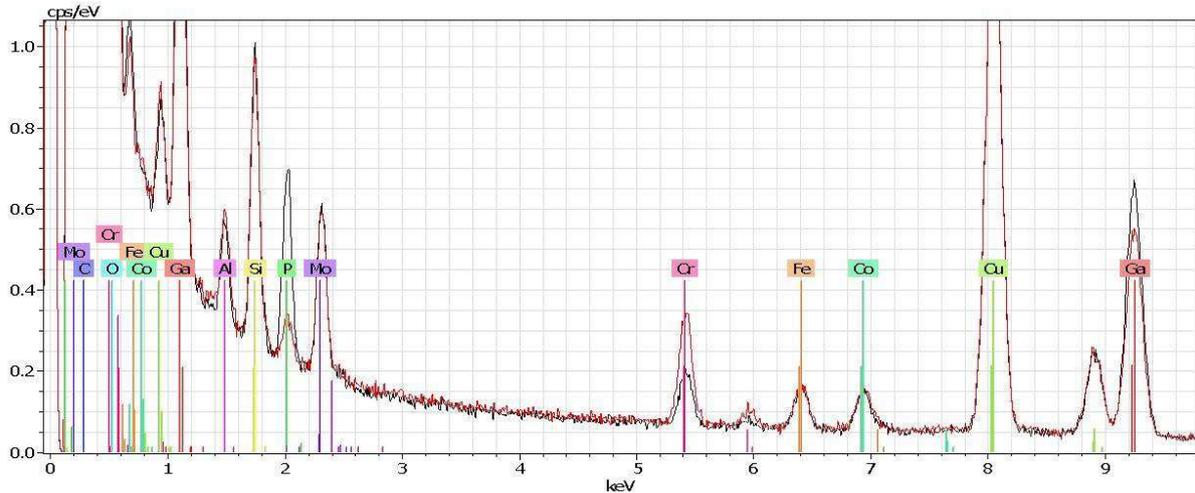


FIGURE 12. Exemple de spectre obtenu par analyse dispersive en énergie (EDX)

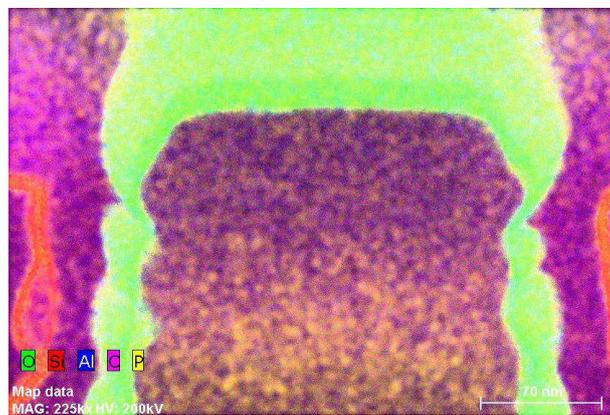


FIGURE 13. Exemple d'image obtenue par METB-EDX

II.B.5. Microscopie à force atomique (AFM)

La dernière méthode utilisée pour observer la surface des échantillons à l'échelle atomique est la microscopie à force atomique (AFM en anglais). Cette technique permet d'étudier la topographie de la surface et de mesurer la rugosité.

Cette technique est basée sur la mesure des forces d'interaction entre un fin stylet (aussi appelé levier) surmonté d'une pointe et la surface de l'échantillon [4]. Ce levier joue le rôle de capteur de force et se déplace grâce à un support piézoélectrique pour cartographier la surface. Les mesures des forces d'interaction sont faites grâce à l'enregistrement des déformations du levier (déflexion et torsion). Ces mouvements sont mesurés par un faisceau laser qui est dévié sur l'extrémité du levier et est collecté par une photodiode segmentée (FIGURE 14). C'est la position de ce signal sur la photodiode qui permet de remonter à la déflexion du levier et donc à la valeur de la force entre la pointe et l'échantillon.

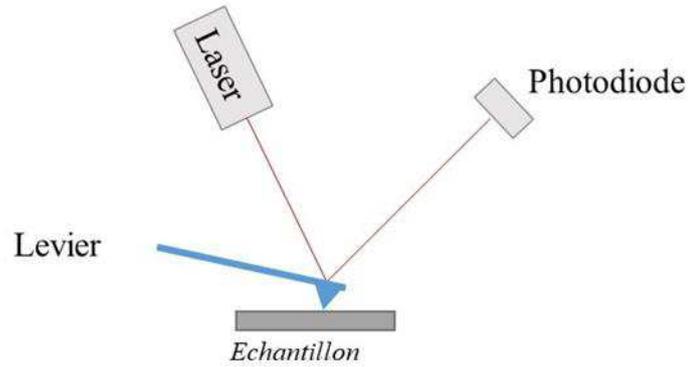


FIGURE 14. Schématisation du fonctionnement de l'AFM

Il existe plusieurs modes d'utilisation de l'AFM : le mode statique (continu) ou le mode dynamique (oscillant). Dans le premier mode, la pointe est en contact avec la surface de l'échantillon et ce contact est maintenu pendant le balayage en ajustant la distance entre la surface et la pointe. Avec le second mode dit oscillant ou « tapping », le levier vibre à une fréquence donnée et ce sont les variations de l'amplitude des oscillations qui sont mesurées. En effet, lorsque la pointe s'approche de la surface à analyser, des forces répulsives apparaissent ce qui modifie la fréquence de vibration. Le levier doit alors modifier sa position pour continuer à respecter la fréquence imposée. Avec ce mode, la pointe est en contact intermittent avec l'échantillon ce qui minimise les risques d'endommagement et permet l'analyse de matériaux souples comme les polymères. Un exemple est donné sur la FIGURE 15.

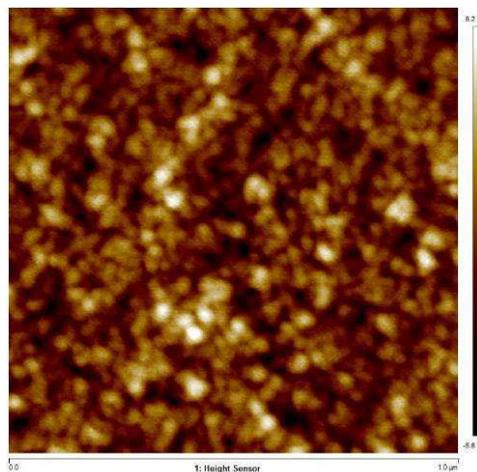


FIGURE 15. Exemple de mesure AFM sur une résine non implantée

Dans cette étude, les études topographiques avec l'AFM ont été réalisées avec l'équipement FastScan de Bruker. Le mode oscillant a été utilisé avec une taille de scan de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ et une vitesse de scan de 1,95 Hz.

II.B.6. Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique non destructive qui est communément utilisée dans l'étude des matériaux. En effet, elle permet de mesurer l'indice optique des matériaux et des épaisseurs allant du nanomètre à plusieurs micromètres.

La mesure est basée sur le changement de polarisation de la lumière incidente après réflexion à sur le matériau à analyser. Pour cela, deux paramètres sont mesurés en fonction de la longueur d'onde de la source : l'amplitude Ψ et la différence de phase Δ . Des modèles sont ensuite appliqués sur ces données expérimentales et permettent de remonter aux propriétés optiques du matériau comme l'indice de réfraction ainsi qu'à l'épaisseur.

L'équipement est composé d'une source lumineuse avec une polarisation très faible. Elle est suivie d'un polariseur qui va permettre de polariser rectilignement la lumière avant réflexion sur l'échantillon. La lumière réfléchie passe par un analyseur avant d'atteindre le détecteur (FIGURE 16) [5].

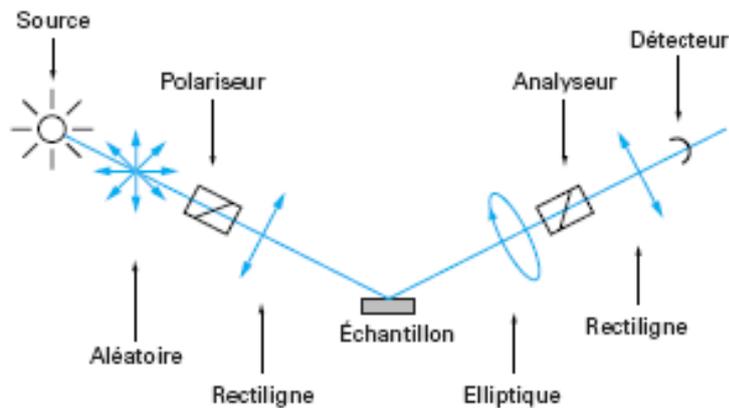


FIGURE 16. Principe de l'ellipsométrie

Dans cette étude, les mesures d'épaisseur par ellipsométrie ont été principalement utilisées pour estimer les pertes d'épaisseur des substrats (SiGeB et SiO₂). Les modèles utilisés sont constitués de plusieurs couches : le substrat silicium, la couche à analyser (SiGeB ou SiO₂) et un oxyde à la surface. Les équipements utilisés sont des ellipsomètres Spectra FX 100 de KLA Tencor.

II.C. Caractérisations physicochimiques

II.C.1. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une technique non destructive qui permet d'analyser chimiquement la surface d'un échantillon (sur une dizaine de nm) en détectant et quantifiant la plupart des éléments chimiques (sauf l'hélium et l'hydrogène).

La mesure repose sur l'interaction des photons X avec l'échantillon. En effet, lors du bombardement de la surface par ces photons X, leur énergie (E_{photon}) est transférée aux électrons de cœur des atomes de l'échantillon qui sont alors éjectés sous forme de photoélectrons. C'est la mesure de leur énergie cinétique E_c qui permet de remonter à la nature chimique du matériau à partir de l'énergie de liaison E_L de l'électron de cœur calculée d'après l'équation de conservation de l'énergie suivante :

$$E_L = E_{\text{photon}} - E_c - \Phi$$
 avec Φ le travail de sortie du spectrophotomètre considéré comme une constante [6].

Les photoélectrons sont alors comptés pour chaque valeur d'énergie cinétique ce qui permet de reconstituer un spectre contenant des pics de forte intensité correspondant aux électrons de cœur et des pics d'intensité plus faible traduisant les états électroniques dans la bande de valence.

Cette technique permet aussi de déterminer l'environnement chimique autour des atomes de l'échantillon. En effet, les liaisons formées autour de l'atome et en particulier l'électronégativité des atomes voisins modifient légèrement la valeur E_L qui diffère alors de celle de l'atome isolé. On observera par exemple une augmentation de l'énergie de liaison lors de l'oxydation d'un élément en fonction de son degré d'oxydation.

Dans l'équipement, les rayons X sont générés grâce au bombardement d'une cible métallique par des électrons à très forte énergie. Lors de l'impact, des électrons de cœur des atomes de la cible sont arrachés et laissent des lacunes. Les électrons des couches externes se désexcitent alors pour combler ces lacunes et émettent des photons X. Le faisceau ainsi créé passe ensuite dans un monochromateur pour être filtré avant d'atteindre l'échantillon. Les photoélectrons émis sont à leur tour filtrés en énergie par un analyseur hémisphérique avant d'atteindre le détecteur. Dans l'équipement utilisé, un détecteur CCD à deux dimensions est présent et permet d'enregistrer d'une part l'énergie cinétique des photoélectrons suivant la direction X et d'autre part d'enregistrer les données en fonction de l'angle de collection (entre 20° et 80° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon) suivant la position Y. Un schéma explicatif de cette collection en angle est proposé sur la *FIGURE 17*.

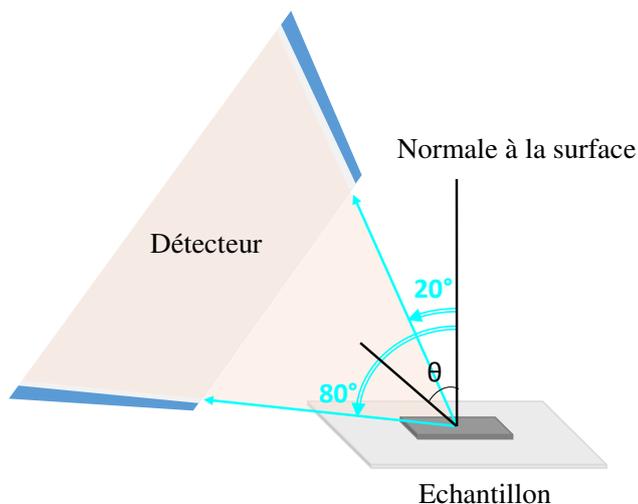


FIGURE 17. Schéma expliquant le principe du détecteur CCD

Les différents angles de collection permettent une analyse selon la profondeur de l'échantillon qui est déterminée par l'équation suivante :

$d = 3 \lambda \cos \theta$ avec d l'épaisseur analysée en nm, λ le libre parcours moyen du photoélectron émis en nm et θ l'angle de collection en degrés.

Ainsi, les résultats obtenus pour un angle de collection important correspondent à la surface tandis que les données enregistrées pour les faibles angles de collection représentent les couches plus profondes. Cette méthode est appelée XPS résolu en angle (AR-XPS en anglais) et permet d'analyser une profondeur de 10 nm environ au maximum.

Les résultats XPS de cette étude ont été obtenus sur un équipement Theta 300 de Thermo Fisher Scientific équipé d'une source X monochromatique de haute résolution utilisant la raie $K\alpha$ de l'aluminium à 1486 eV et une taille de spot de 400 μm . L'acquisition des spectres a été faite pour des angles compris entre 24 et 76° par rapport à la normale à la surface. Un système de « flood gun » a été utilisé avec un courant de 2 A dans le filament, un courant d'émission de 100 μA et une tension d'extraction de 30 V. Au début de chaque mesure, cinq spectres sont enregistrés sur une large gamme d'énergie pour stabiliser la surface. Les analyses spécifiques des dopants (arsenic et phosphore) ont été faites à partir de 100 scans, d'un temps de résidence de 500 ms et d'une énergie de passage de 200 eV (arsenic) ou 100 eV (phosphore).

Pour le traitement des données, le logiciel Advantage Data System a été utilisé. Les spectres larges obtenus au début de la mesure permettent une analyse globale de l'échantillon. L'exemple obtenu sur une résine non implantée présenté sur la FIGURE 18 permet d'observer des pics correspondants à l'émission de photoélectrons caractéristiques des atomes (ici O et C). Le fond continu observé est quant à lui dû aux collisions inélastiques des photoélectrons dans le matériau.

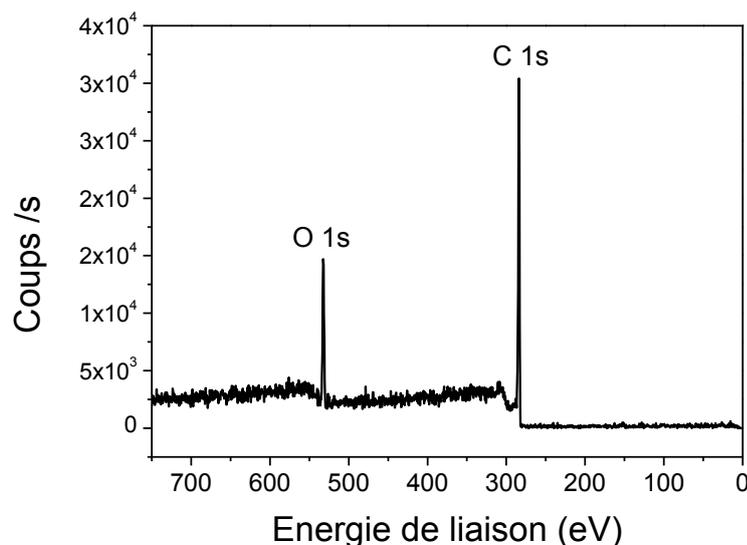


FIGURE 18. Exemple de spectre large obtenu à l’XPS sur une résine non implantée

Pour traiter les données de façon quantitative, il est nécessaire de travailler sur les spectres de chacun des pics obtenus. Des modélisations sont donc réalisées sur chaque pic afin de déterminer l’aire sous la courbe et remonter à la concentration relative de chaque espèce grâce à la correction par le facteur de Scofield. Pour cela, une ligne de base est définie pour retirer le fond continu puis le spectre est décomposé en plusieurs pics caractéristiques de l’atome, d’une orbitale ou de l’environnement chimique. Un exemple obtenu pour l’arsenic est présenté sur la FIGURE 19.

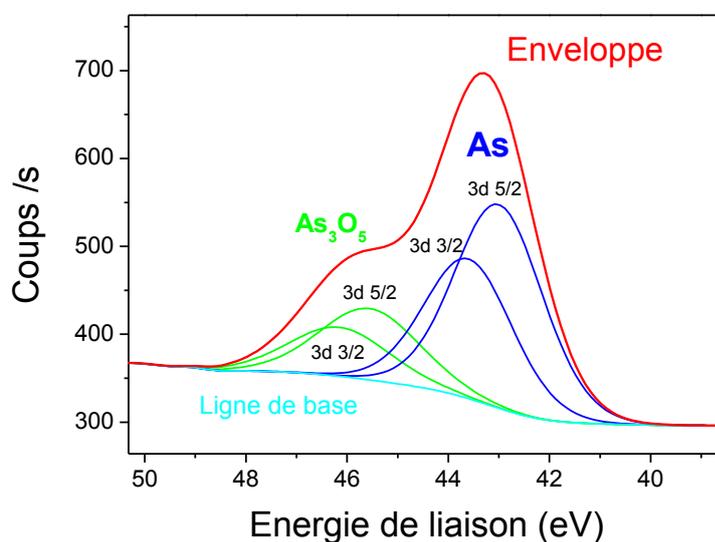


FIGURE 19. Exemple d’un spectre correspondant à l’arsenic (As 3d) obtenu sur une résine implantée

Sur ce spectre de l’orbitale As 3d, plusieurs contributions sont observées (As et As_3O_5). Chacune d’elles est déconvoluée en un doublet 3d 5/2 et 3d 3/2 du fait du couplage spin orbite. Le rapport d’aire entre ces deux pics ainsi que l’écart d’énergie dépend uniquement de l’élément étudié. Ici pour l’orbitale 3d de l’arsenic, l’écart est de 0,68 eV et le rapport d’aire est de 2/3.

Pour l'orbitale 2p du phosphore, un doublet est également utilisé (P 2p 3/2 et P 2p 1/2) avec un écart de 0,86 eV et un rapport d'aire de 1/2.

Lors de cette analyse, il est important de prendre en compte l'effet de charge qui est dû à l'accumulation de charges positives à la surface de l'échantillon suite à l'éjection des photoélectrons. Ces charges ont tendance à ralentir les photoélectrons émis par la suite ce qui augmente la valeur de l'énergie de liaison. Il est donc nécessaire de corriger ce décalage en se basant sur des raies connues par exemple la raie C 1s à 284,8 eV ce qui est le cas dans la présente étude. De plus lorsque les variations sont plus importantes comme c'est le cas ici, il est possible d'utiliser un dispositif de neutralisation des charges appelé « flood gun ».

II.C.2. Spectroscopie des électrons Auger

La spectroscopie des électrons Auger est une technique utilisée pour les analyses de surface et permet d'identifier les éléments présents dans les premiers nanomètres de l'échantillon [7].

La mesure repose sur l'analyse des électrons Auger issus de l'interaction d'un faisceau d'électrons d'énergie comprise entre 2 et 50 keV avec l'échantillon. En entrant en contact avec l'échantillon, un électron incident permet d'éjecter un électron de cœur d'un atome du substrat. Cette place vacante dans les niveaux internes est alors comblée par un électron provenant d'une couche supérieure. Cette désexcitation s'accompagne d'un dégagement d'énergie sous forme d'un photon X mais cette énergie peut aussi être transmise à un électron qui est alors éjecté. Ces électrons sont appelés « électrons Auger » (FIGURE 10). Leur énergie est caractéristique de l'atome dont ils proviennent et leur quantité est représentative de la concentration de l'élément. La mesure permet donc d'obtenir un spectre en énergie où apparaissent les pics Auger permettant d'identifier les différents éléments présents. Un exemple est donné sur la FIGURE 20.

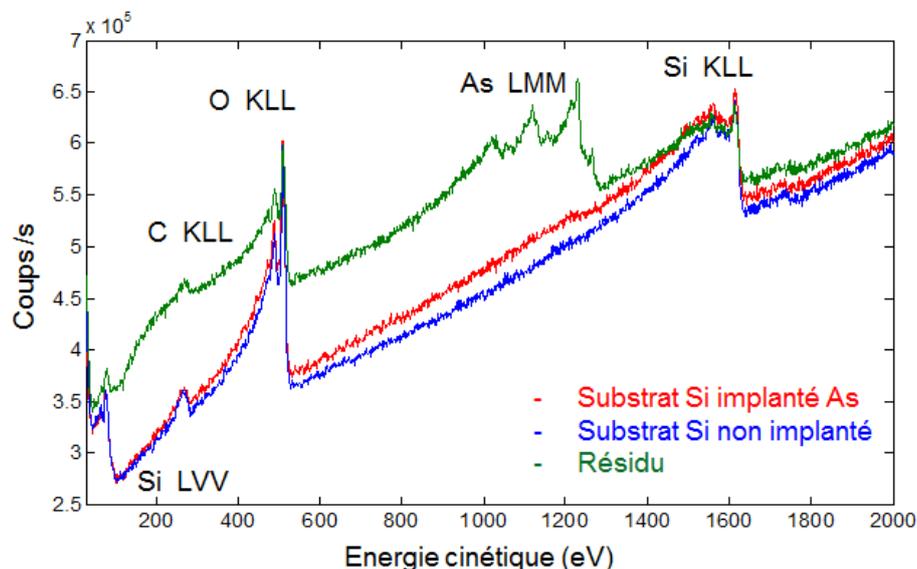


FIGURE 20. Exemple de spectres Auger obtenus lors de la caractérisation de résidus

Le dispositif permettant d'effectuer les analyses Auger est le même que pour la microscopie électronique à balayage (voir section II.B.2) auquel est ajouté un analyseur d'électrons.

De même que l'XPS, cette technique permet d'analyser les éléments présents à la surface de l'échantillon. Cependant, l'épaisseur analysée est de 2-3 nm soit trois fois moins que l'XPS et les quantifications des éléments nécessitent des calibrations. En revanche, la spectroscopie Auger a une meilleure résolution latérale (quelques nanomètres) c'est pourquoi elle est préférée dans cette étude pour l'analyse des résidus de surface.

Les mesures présentées dans ce rapport ont été obtenues sur un équipement PHI 700 distribué par Physical Electronics. Le faisceau d'électrons primaires utilisé a une énergie de 20 keV et un courant de 10 nA. L'analyse de la composition chimique a été réalisée grâce aux raies O KLL à 510 eV, C KLL à 272 eV, P LVV à 120 eV, Si KLL à 1619 eV et As LMM à 1228 eV. Pour l'analyse des résidus, aucune préparation de surface n'a été effectuée sur les échantillons. Par contre pour l'analyse des motifs de résine, une métallisation à l'Ag a été faite autour de la zone analysée afin d'éviter les effets de charge.

II.C.3. Spectroscopie infrarouge (FTIR et ATR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique communément utilisée pour l'analyse chimique de matériaux organiques et inorganiques.

Le principe est d'exposer l'échantillon à un faisceau lumineux infrarouge (entre 4000 et 400 cm^{-1}) afin de déterminer les groupements chimiques fonctionnels présents dans l'échantillon qui absorbent des fréquences caractéristiques [8]. En effet, lorsque la fréquence du faisceau correspond à la fréquence de résonance d'une liaison chimique présente dans le matériau, celle-ci est absorbée. En première approximation, on peut considérer que la fréquence de résonance d'une liaison dépend de sa force et de la masse des atomes donc il est possible d'associer une fréquence à un type de liaison particulier. Il faut cependant noter qu'une molécule possède plusieurs modes de vibration (élongation ou torsion en général) pouvant être observés sur le spectre infrarouge. Cependant, certaines vibrations ne sont pas visibles dans le spectre infrarouge. Des tables de données permettent ensuite de pouvoir identifier les liaisons ou groupements fonctionnels présents dans l'échantillon analysé.

Le principe de la mesure FTIR repose donc sur la transmittance (ou l'absorbance déduite de la loi de Beer Lambert) qui est le rapport entre l'intensité du faisceau transmis et le faisceau incident. Cette mesure est effectuée à l'aide d'un spectromètre composé d'une source de lumière blanche émettant sur une large gamme spectrale de l'infrarouge, d'un interféromètre permettant l'analyse en longueur d'onde et d'un détecteur (FIGURE 21). L'interféromètre utilisé

ici est de type Michelson. Il est constitué d'une lame séparatrice semi transparente qui va permettre de créer deux faisceaux réfléchis sur deux miroirs (un fixe et un mobile). Lors de la recombinaison des faisceaux, la différence de marche optique qui dépend du mouvement du miroir va permettre de former des interférences.

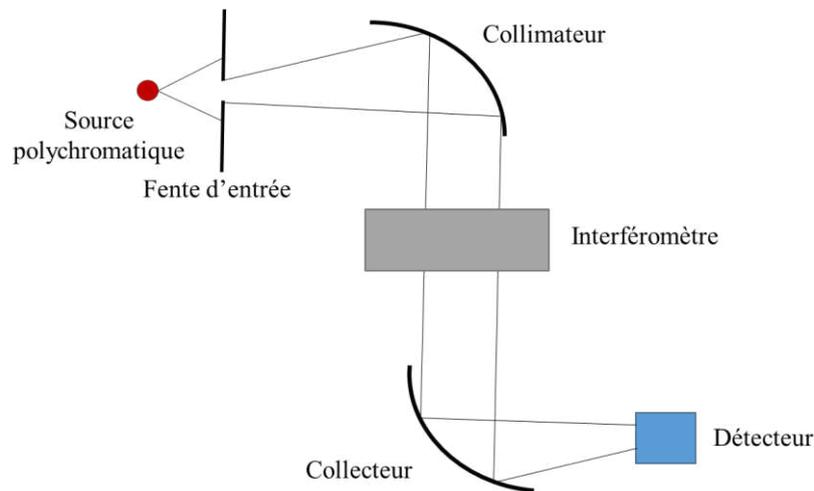


FIGURE 21. Schéma simplifié du fonctionnement d'un spectrophotomètre infrarouge

Une opération mathématique permettant de calculer la transformée de Fourier permet ensuite de convertir l'interférogramme en un spectre dont un exemple est donné sur la FIGURE 22. Le détail des différents pics présents sur ce spectre sera donné au chapitre 3.

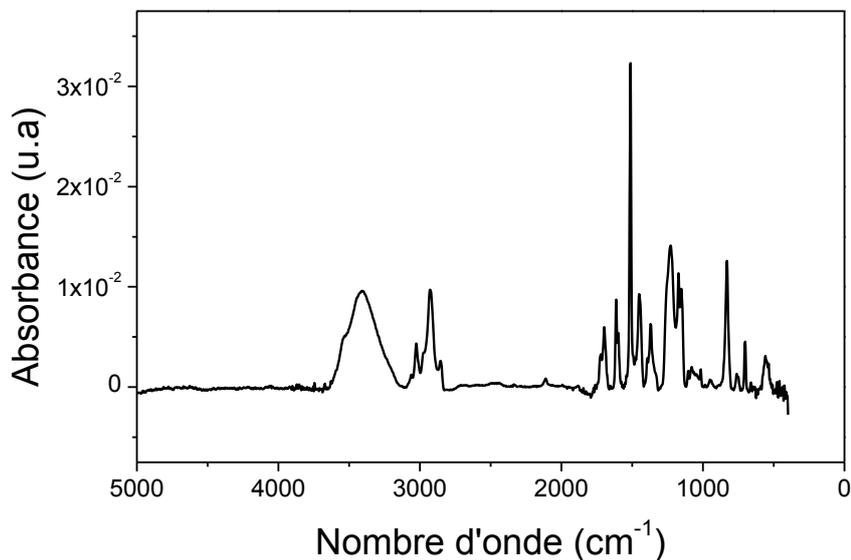


FIGURE 22. Exemple de spectre infrarouge d'une résine non implantée après correction de la ligne de base et retrait du signal correspondant au substrat

Cette première méthode qui analyse le signal transmis (T-FTIR) n'est pas toujours adaptée pour analyser des films fins posés sur des substrats qui ne sont pas transparents aux infrarouges. Dans ce cas la méthode dite ATR-FTIR [9] est préférée car elle permet d'obtenir

des informations sur les propriétés de surface même si l'analyse quantitative est plus compliquée. Elle est basée sur le principe de réflexion totale à l'aide d'un prisme (FIGURE 23). En effet, lorsque le faisceau infrarouge entre dans un prisme d'indice de réfraction élevé ($n_0 > n_1$) avec un angle supérieur à l'angle critique ($\theta_0 > \theta_c$ avec $\sin \theta_c = n_1/n_0$), cette radiation va être entièrement réfléchi à l'intérieur du prisme entraînant la formation d'une onde évanescente à l'intérieur de l'échantillon en contact avec le prisme.

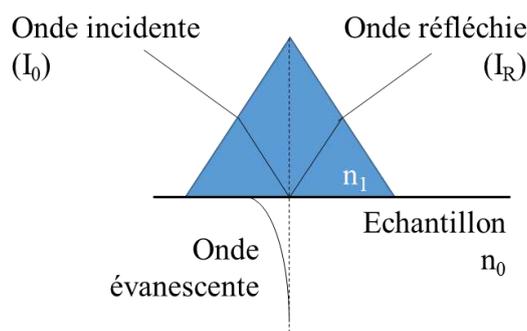


FIGURE 23. Schéma du principe de fonctionnement de l'ATR

Dans cette étude, les mesures T-FTIR sont réalisées sur un équipement Vertex 70V de Bruker et l'ATR sur un spectromètre Bruker IFS 55 avec un prisme en germanium. Les données sont traitées avec le logiciel OPUS. La source utilisée est appelée « Global » et est constituée d'un filament semi-conducteur chauffé placé dans une cavité en aluminium. La séparatrice de l'interféromètre est en KBr/Ge pour permettre de sélectionner le domaine des infrarouges moyens. Le thermodétecteur choisi est un DTGS qui est un détecteur pyroélectrique à base de sulfate de triglycine. Toutes les analyses sont réalisées avec 200 scans et un pas de 4 cm^{-1} . Pour les résultats T-FTIR, les spectres sont normalisés par l'épaisseur de l'échantillon mesurée grâce à l'XRR décrit dans la section II.C.5.

II.C.4. Spectroscopie de masse à ionisation secondaire (SIMS)

La spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS en anglais) est une technique qui permet d'analyser chimiquement la surface d'un échantillon [9].

Le principe de cette méthode est de pulvériser à l'aide d'un faisceau d'ions lourds (souvent du bismuth qui favorise l'ionisation des espèces) les premières monocouches à la surface de l'échantillon ce qui entraîne l'éjection d'espèces dont des ions (appelés ions secondaires) qui sont ensuite analysés par un spectromètre de masse.

La technique utilisée dans cette étude est plus précisément du ToF-SIMS qui utilise un analyseur à temps de vol. Avec ce type de détecteur, les ions secondaires émis sont focalisés et accélérés car ils sont soumis à une différence de potentiel U appelée tension d'extraction appliquée entre l'échantillon et la grille d'extraction. A la sortie de cette zone d'accélération,

leur énergie potentielle se transforme en énergie cinétique et on obtient donc : $qU = \frac{1}{2} m v^2$ avec q, m et v la charge, la masse et la vitesse de l'ion respectivement. Puisque U est une constante, on peut alors dire que la vitesse de l'ion dans la zone de vol (entre la sortie de la grille et le détecteur) et donc la durée mise par l'ion pour traverser cette zone dépendent de la masse et de la charge de l'ion. Il est alors possible d'obtenir le spectre de masse en enregistrant les temps d'arrivée des différents ions.

L'équipement possède également un dispositif de balayage qui permet de cartographier la surface de l'échantillon. Il est aussi possible de reconstruire le profil de concentration des espèces en fonction de la profondeur de l'échantillon en alternant les étapes d'abrasion et d'analyse (FIGURE 24). Ces étapes d'abrasion sont réalisées grâce à un second faisceau d'ions de plus faible énergie (ici Cs⁺). La limite de détection de la plupart des éléments se situe entre 10² et 10¹⁶ atomes/cm² ce qui est bien meilleur que d'autres techniques de caractérisation permettant d'obtenir des analyses selon la profondeur.

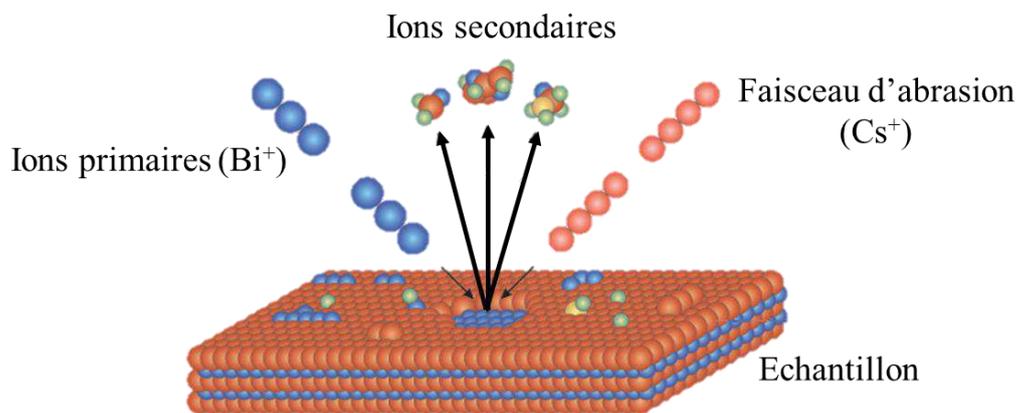


FIGURE 24. Principe de fonctionnement du SIMS

Les analyses ToF-SIMS ont été réalisées sur un équipement TOF-SIMS5 de la société Ion-TOF utilisant une acquisition en double faisceau et une détection des ions négatifs uniquement. Le faisceau d'analyse est composé de Bi⁺ à 25 kV avec une trame de 100 x 100 μm², un temps de cycle de 10,2 ns et une résolution de 128 pixels. L'abrasion est quant à elle réalisée par un faisceau d'ions Cs⁺ (500 eV) avec une trame de 400 x 400 μm² et un canon à électrons à -20V pour s'affranchir des problèmes de charge à la surface.

II.C.5. La réflectométrie de rayons X (XRR)

La réflectométrie de rayons X (XRR en anglais) est une technique d'analyse de couches minces qui permet de déterminer leurs épaisseurs, leurs densités et la rugosité de la surface et des interfaces.

Lors de la mesure, l'échantillon est irradié par un faisceau de rayons X monochromatique sous incidence rasante et l'intensité réfléchie est détectée en fonction de l'angle 2θ (FIGURE 25). Le faisceau incident est envoyé avec une incidence avoisinant l'angle critique en dessous duquel la réflexion est totale. Pour des valeurs légèrement supérieures à cet angle critique, les rayons X pénètrent dans l'échantillon et vont être réfléchis aux interfaces entre les couches ce qui va entraîner la formation de franges d'interférence.

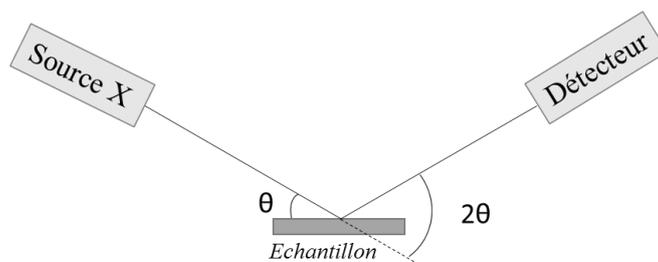


FIGURE 25. Principe des mesures XRR

Un exemple de courbe obtenue est présenté sur la FIGURE 26. Les franges sont alors analysées car leur période ($\Delta\theta$) est caractéristique de l'épaisseur des couches présentes sur l'échantillon. Il est aussi possible de remonter à la rugosité à partir de la décroissance de l'intensité des franges. La densité électronique des couches peut aussi être déduite car elle dépend directement de la réflexion du faisceau à la surface ou aux interfaces entre les couches. Elle est donc déterminée à partir de la position de l'angle critique θ_c qui est repéré par la décroissance de la courbe au début du spectre après le plateau correspondant à la réflectivité totale. Il faut cependant noter que si les couches sont trop épaisses ($> 300\text{nm}$) ou trop rugueuses, la mesure d'épaisseur n'est pas possible.

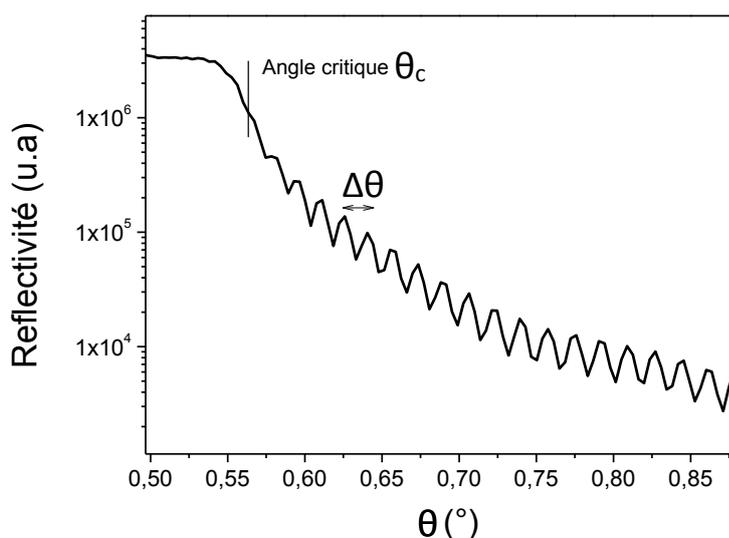


FIGURE 26. Exemple de spectre XRR obtenu sur une résine non implantée

Les mesures XRR sont réalisées sur un équipement Jordan Valley JV7300HR avec une source Cu à $0,154\text{ nm}$ et un détecteur CCD maintenu à -20°C .

II.D. Propriétés mécaniques

La technique de nanoindentation permet d'analyser localement les propriétés mécaniques d'un matériau en particulier le module d'Young (E) et la dureté (H) [10] [11].

Le principe est de mesurer la pression appliquée ainsi que la profondeur de pénétration lors de l'enfoncement d'une pointe dans l'échantillon. Un exemple de courbe obtenue pendant les phases d'enfoncement (charge) et de retrait de la pointe (décharge) est donné dans la *FIGURE 27*.

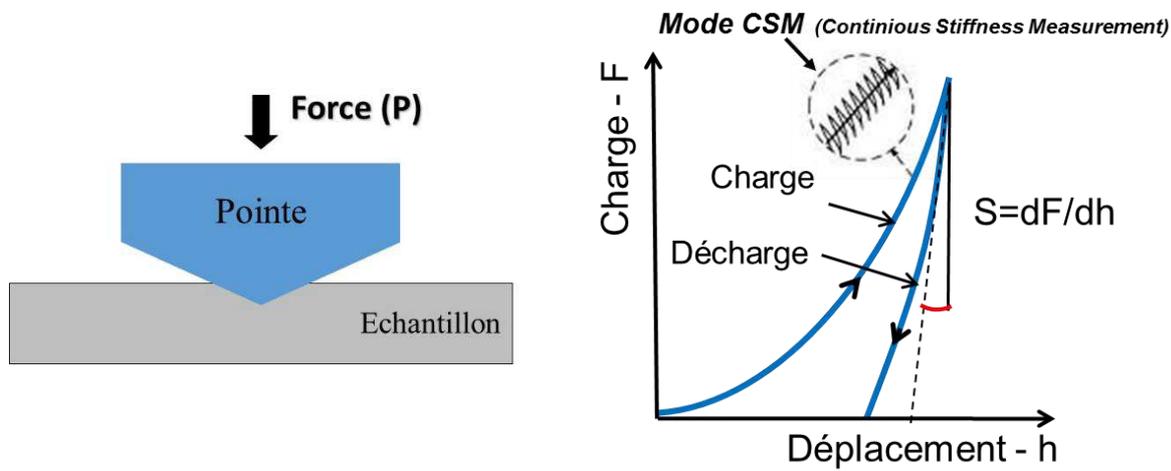


FIGURE 27. Principe de la mesure de nanoindentation et exemple de courbes de charge et décharge

Pour réaliser cette mesure, plusieurs types d'indenteurs de formes différentes peuvent être utilisés. Le plus courant est l'indenteur de Berkovich de forme pyramidale est constitué de diamant. Le choix de la pointe est important car il est nécessaire de connaître parfaitement l'aire de contact A entre la pointe et l'échantillon. C'est également pour cela qu'une calibration est réalisée au début des essais sur un échantillon de silice fondue dont les propriétés mécaniques sont connues.

Grâce aux courbes obtenues il est ensuite possible de déterminer la dureté H du matériau grâce à la relation suivante : $H = \frac{F_{max}}{A}$ avec F_{max} la charge maximale lue sur la courbe. Pour ce calcul, il est également nécessaire d'analyser les empreintes résiduelles pour déterminer précisément l'aire de contact entre la pointe et l'échantillon (A). Le module d'Young de son côté peut être calculé à partir de la pente à la décharge S . Les calculs seront détaillés dans le chapitre 3 de cette étude. Ce premier type de mesure est appelé « mode statique ».

Le second mode qui peut être utilisé est le « mode dynamique » qui est rendu possible par l'option CSM (« Continuous Stiffness Measurement ») qui permet de mesurer en continu la dureté et le module d'Young en fonction de l'épaisseur du film (*FIGURE 27*).

Un nanoindenteur XP de l'équipementier MTS a été utilisé en mode CSM avec une pointe DCM en diamant de type Berkovich. Les oscillations utilisées ont une fréquence de 75 Hz et une amplitude de 2 nm. Le taux de déformation est de $0,05 \text{ s}^{-1}$ et le temps de fluage de 10 s. L'analyse des indents laissés par les mesures de nanoindentation instrumentée est effectuée par un équipement AFM Bruker avec une pointe ScanAsyst Air en mode tapping avec une force de 750 pN.

Ce type d'analyse n'est cependant pas adapté pour les analyses d'extrême surface permettant de mesurer les propriétés mécaniques des couches plus fines. Pour cela une autre méthode utilisant la microscopie à force atomique a été mise en œuvre et a permis d'étudier les propriétés de la résine sur des enfoncements beaucoup plus faibles. Le principe est le même mais l'indenteur est remplacé par la pointe de l'AFM. Ces mesures ont été réalisées sur équipement Bruker avec une pointe DNISP-HS.

III. Les simulations (SRIM)

Les données expérimentales ont été comparées aux résultats simulés par le logiciel SRIM (Stopping Range of Ions in Matter) version 2013. Celui-ci permet de simuler par la méthode de Monte Carlo la pénétration d'un ion de nature et d'énergie données dans une cible choisie. Dans le cas de cette étude, la composition atomique de la résine qui a été utilisée pour les simulations est la suivante : 9% de O, 48% de H et 43% de C donc une densité de $1,14 \text{ g/cm}^3$.

Plusieurs modes de calcul ont été utilisés dans cette étude. Pour le calcul des profils de dopants et des modifications induites dans la résine par les ions, le mode « Quick Calculation of Damage » basé sur le modèle de Kinchin-Pease a été utilisé. Ce mode permet d'avoir une vitesse de calcul rapide et donc d'effectuer les simulations avec un nombre d'ions important (99 999 ions). Dans ce cas, la trajectoire des ions est calculée en considérant uniquement les collisions entre ces ions et les atomes de la cible ce qui rend les calculs rapides et suffisamment précis. Des exemples de trajectoire d'ions et de profil sont présentés sur la *FIGURE 28*.

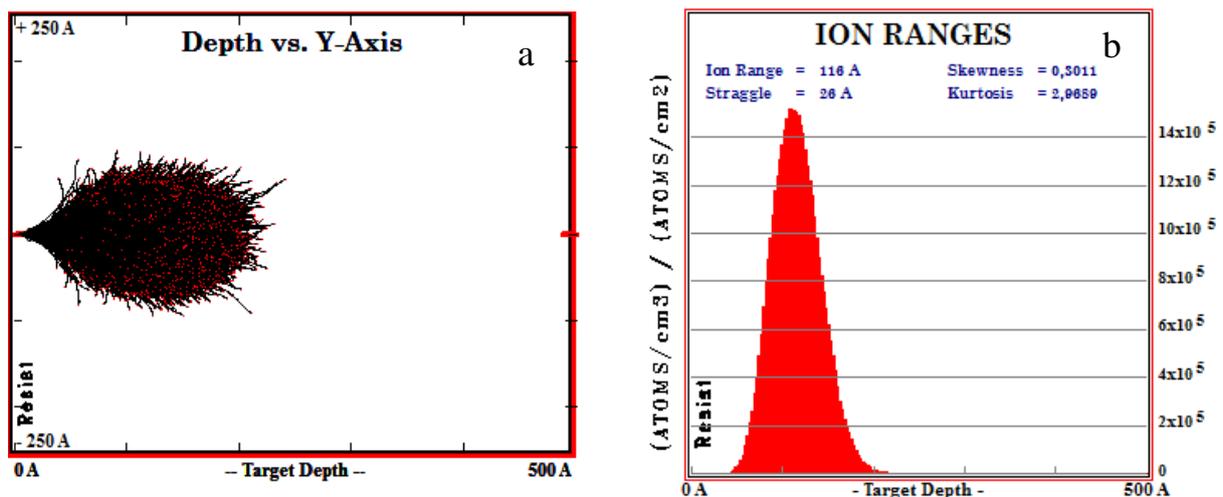


FIGURE 28. Exemple de résultats obtenus avec SRIM (simulation rapide) pour l'implantation d'une résine avec de l'arsenic : a) trajectoires des ions et b) profil des dopants

Un second mode plus complet a été utilisé pour simuler les défauts créés dans le substrat en silicium. Ce mode est appelé « Detailed Calculation with Full Damage Cascades » et permet de visualiser la trajectoire des ions mais également des atomes de la cible (*FIGURE 29.a*). Il est aussi possible d'obtenir des informations précises sur les dégâts induits par les ions dans le substrat (*FIGURE 29.b*). Pour ces simulations, le nombre d'ions a été limité à 20 000.

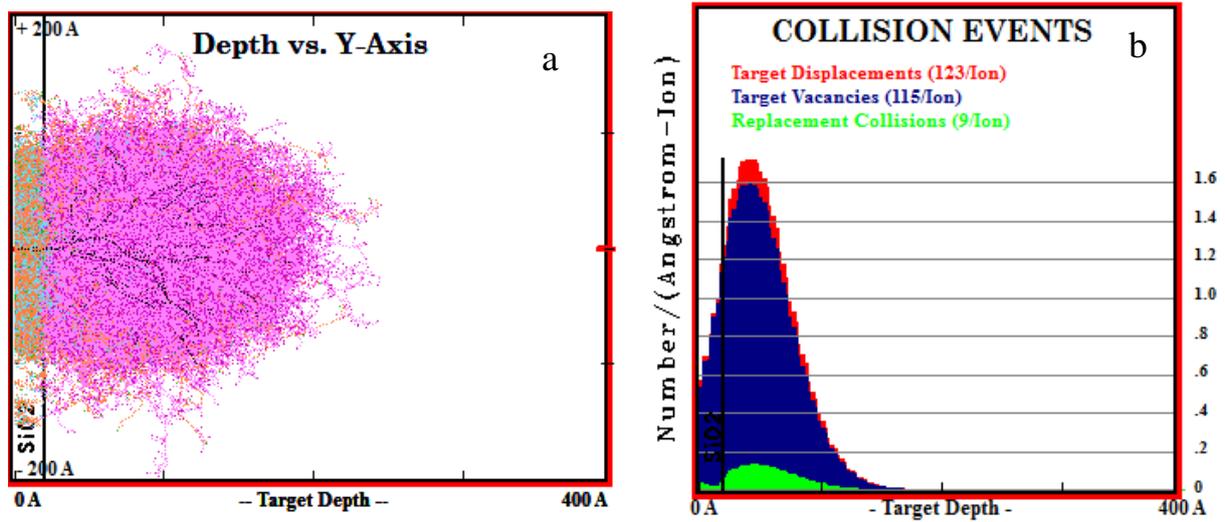


FIGURE 29. Exemple de résultats obtenus avec SRIM (simulation complète) pour l'implantation d'une résine avec de l'arsenic : a) trajectoires des ions et des atomes (une couleur par espèce) et b) dégâts créés par l'ion dans la résine

Enfin, un 3ème mode spécifique a été utilisé pour simuler la pulvérisation de la résine ou du substrat pendant l'implantation : il s'agit du mode « Surface Sputtering / Monolayer Collision Steps » qui nécessite plus de calculs et a donc été utilisé pour un nombre limité d'ions (5000). Il faut également préciser que ces simulations ne prennent pas en compte les réactions chimiques qui peuvent se produire dans la cible, la température de cette cible et l'endommagement des matériaux au fur et à mesure du bombardement.

Références utilisées dans le chapitre 2

- [1] H. J. Levinson, *Principles of Lithography*, vol. 97. SPIE Press, 2001.
- [2] J. Ruste, “Microscopie électronique à balayage Principe et équipement,” *Tech. Ing. Tech. Anal. Par Imag.*, no. Article p865, 2013.
- [3] M. Karlik and B. Jouffrey, “Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) Microscope, échantillons et diffraction,” *Tech. Ing. Essais Métallographiques Métaux Alliages*, no. Article m4134, 2008.
- [4] J.-C. Rivoal and C. Fretigny, “Microscopie à force atomique (AFM),” *Tech. Ing. Mes. Tridimensionnelles États Surf.*, no. Article r1394, 2005.
- [5] F. Bernoux *et al.*, “Ellipsométrie Instrumentation et applications,” *Tech. Ing. Métrologie Opt. Photonique*, no. Article r6491, 2003.
- [6] G. Hollinger, “Spectroscopies de photoélectrons: XPS ou ESCA et UPS,” *Tech. Ing. Anal. Surf. Matér.*, no. p2625, 1986.
- [7] J. Cazaux, “Spectroscopie Auger Principes et performances en sonde fixe,” *Tech. Ing. Anal. Surf. Matér.*, no. Article p2620, 2007.
- [8] B. Humbert, J.-Y. Mevellec, J. Grausem, M. Dossot, and C. Carteret, “Spectrométrie d’absorption dans l’infrarouge,” *Tech. Ing. Spectrométries*, no. Article p2850, 2012.
- [9] E. Darque-Ceretti, M. Aucouturier, and P. Lehuédé, “Spectrométrie de masse d’ions secondaires : SIMS et ToF-SIMS Procédures d’analyse et performances,” *Tech. Ing. Anal. Surf. Matér.*, no. Article p2619, 2015.
- [10] W. C. Oliver and G. M. Pharr, “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments,” *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. 6, pp. 1564–1583, 1992.
- [11] O. Maciejak and P. Aubert, “Mesure de dureté par nano-indentation,” *Tech. Ing. Nanosci. Concepts Caractér. Asp. Sécurité*, no. Article nm7200, 2007.

Chapitre 3

Etude préliminaire d'une résine implantée : caractérisations et retrait par plasma

I. Caractérisation de la résine implantée.....	68
I.A. Caractérisation physique de la résine implantée	68
I.A.1. Épaisseur de la croûte et densité.....	68
I.A.2. Rugosité de la résine	73
I.A.3. Propriétés mécaniques de la résine implantée.....	75
I.B. Caractérisation chimique de la résine implantée.....	78
I.B.1. METB-EDX	78
I.B.2. ToF-SIMS	79
I.B.1. Spectroscopie infrarouge	82
I.B.2. XPS.....	83
I.C. Comparaison des résultats expérimentaux avec les données simulées	84
I.C.1. Mise en place des simulations.....	84
I.C.2. Résultats des simulations	85
I.D. Conclusion sur la caractérisation de la résine	88
II. Etude du retrait de la résine par un plasma.....	89
II.A. Retrait de la résine non implantée.....	89
II.A.1. Effet de la température.....	89
II.A.2. Vitesse de retrait en fonction de la chimie utilisée	92
II.A.3. Effet du plasma sur la résine non implantée.....	94
II.B. Retrait par voie sèche de la résine implantée.....	95
II.B.1. Effet des chimies sur la croûte	95
II.B.2. Effet des chimies sur des motifs de résine implantée	96
II.C. Consommation du substrat pendant le procédé de retrait de la résine	97
Conclusion.....	101
Références utilisées dans le chapitre 3	102

L'évolution des paramètres d'implantation et notamment l'augmentation de la dose ($> 1E15$ atomes/cm²) nécessite le développement de nouveaux procédés de retrait de la résine implantée. Pour cela, la caractérisation de la résine implantée doit être menée pour comprendre les dégradations subies par le masque de résine pendant l'implantation et trouver la meilleure façon de le retirer efficacement. Ce chapitre présente donc différentes caractérisations de la résine implantée avec de l'arsenic ou phosphore à forte dose et faible énergie. L'influence de l'espèce implantée et des paramètres d'implantation est également étudiée. Les résultats expérimentaux obtenus sont ensuite comparés aux simulations réalisées avec le logiciel SRIM.

La seconde partie de ce chapitre se consacre à l'étude du retrait de la résine par un plasma. L'effet de la température et de la chimie utilisée sur le retrait de la résine sont investigués que ce soit sur la résine implantée ou non.

I. Caractérisation de la résine implantée

I.A. Caractérisation physique de la résine implantée

I.A.1. Épaisseur de la croûte et densité

La première étape pour caractériser et comprendre la façon dont la résine est modifiée par l'implantation est d'observer cette partie modifiée de la résine appelée « croûte » et de déterminer son épaisseur.

Pour cela, des analyses MET ont été réalisées sur des films de résine épais de 215 nm couchés sur une plaque de silicium. Ces plaques ont subi une légère exposition ainsi que le développement afin d'être le plus représentatif de l'état de la résine sur les plaques avec motifs. La résine est ensuite implantée avec de l'arsenic ou du phosphore. Un exemple d'observation est présenté sur la *FIGURE 1*. Deux parties peuvent être distinguées : une zone plus claire qui correspond à la résine non modifiée et une zone plus foncée épaisse d'une dizaine de nanomètres à la surface de la résine appelée « croûte » et qui correspond à un matériau plus dense d'après les contrastes.

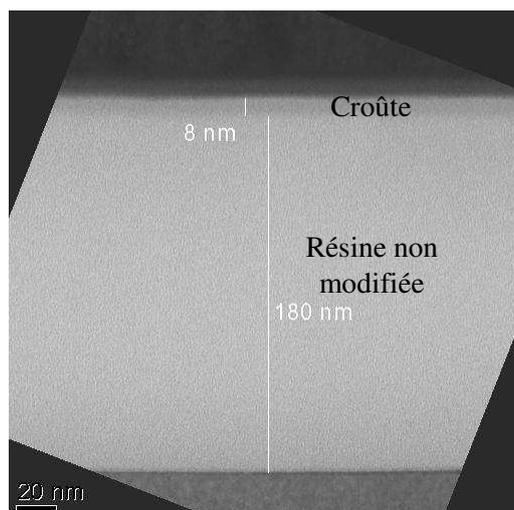


FIGURE 1. Vue en coupe obtenue par MET d'un résine implantée (As 4 keV $1E15$ at/cm²)

Grâce aux images obtenues sur différents échantillons, les épaisseurs de chacune des couches peuvent être mesurées en fonction des conditions d'implantation utilisées (TABLEAU I). Que ce soit pour une implantation phosphore ou arsenic, l'épaisseur de la croûte augmente avec l'énergie d'implantation. En effet, pour une énergie de 4 keV, l'épaisseur est de 7-8 nm tandis que pour 9 keV cette partie modifiée est beaucoup plus épaisse.

TABLEAU I. Epaisseurs de la croûte et de la résine non modifiée mesurées par MET en fonction des conditions d'implantation utilisées. Les épaisseurs totales de résine obtenues par XRR sont indiquées dans le tableau pour comparaison

Dopant	Energie (keV)	Epaisseur de la croûte (nm)	Epaisseur totale de résine (nm) - MET	Epaisseur totale de résine (nm) - XRR
Non implantée	-	-	-	211
P	4	7	183	199
As	4	8	188	198
P	9	18	174	189
As	9	16	177	190

Cette technique étant destructive, des mesures par ellipsométrie ont été envisagées pour distinguer l'épaisseur de résine modifiée de la partie non modifiée. Cependant, les résultats n'ont pas été concluants notamment parce qu'il est difficile d'établir une loi de dispersion robuste pour la couche correspondant à la croûte.

Des mesures de réflectométrie de rayons X (XRR) ont également été réalisées sur la résine implantée. Cette technique permet habituellement de déterminer les épaisseurs des différentes couches présentes sur l'échantillon, les densités de ces couches et les rugosités. Dans

cette étude, il a été difficile de discriminer avec certitude la contribution de la croûte de celle de la résine non modifiée afin de déterminer leurs épaisseurs respectives. Ceci est probablement dû à l'inhomogénéité de la distribution des dopants dans les échantillons de résine analysés. C'est pourquoi seules les épaisseurs totales déterminées par cette technique sont indiquées dans le *TABLEAU 1*. La microscopie électronique en transmission (MET) est donc l'outil de métrologie de référence de cette étude pour évaluer l'épaisseur de la croûte (*TABLEAU 1*).

Bien que l'XRR ne permette pas de remonter à une épaisseur de croûte, le début des courbes permet de déterminer l'angle critique de chaque couche constituant la résine comme explicité dans la *FIGURE 2*. Cet angle caractéristique est directement relié à la densité électronique de la couche correspondante et il est donc possible de déterminer la densité massique si tant est que la stœchiométrie soit connue. La composition de la résine utilisée dans cette étude n'étant pas connue, les densités massiques de la croûte et de la résine non modifiée n'ont pas pu être calculées avec assez de certitude. Cependant, les valeurs d'angle critique obtenues pour diverses conditions d'implantation peuvent être comparées afin d'obtenir une tendance sur les densités des différents échantillons. Ainsi, on observe clairement sur la *FIGURE 3* que les valeurs d'angle critique obtenues sur des résines implantées sont plus hautes ce qui suggère que la résine est plus dense en surface. Il est également à noter que l'angle critique augmente avec l'énergie d'implantation. Enfin, pour des conditions d'implantation équivalentes, l'espèce implantée influe légèrement sur la valeur de l'angle critique. On observe une densité légèrement plus élevée avec une implantation de phosphore.

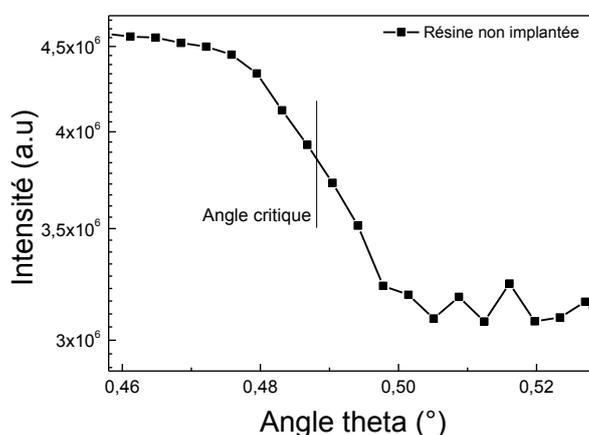


FIGURE 2. Exemple de détermination de l'angle critique au début de la courbe obtenue par XRR. L'angle critique est déterminé par le point d'inflexion de l'intensité réfléchie

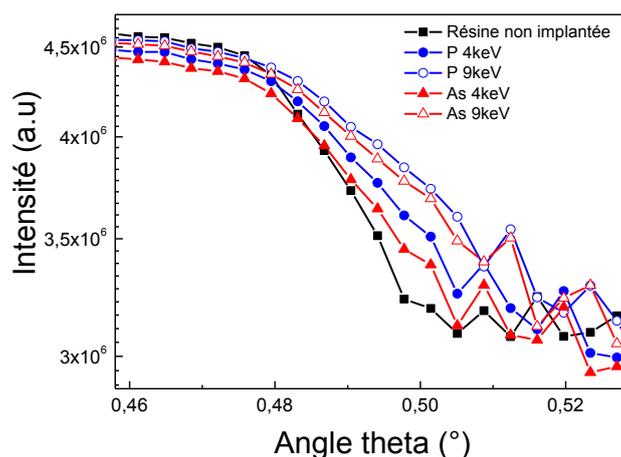


FIGURE 3. Zoom sur le début des courbes XRR obtenues sur la résine non-implantée et la résine implantée avec différentes conditions d'implantation

La seconde observation découlant de ces analyses est que l'épaisseur totale de la résine diminue après l'étape d'implantation que ça soit avec la mesure XRR ou sur les images MET (TABLEAU I). Une différence d'environ 15 nm est observée entre les deux méthodes de mesure et est attribuée à la modification de la résine pendant la préparation des échantillons pour l'analyse MET. Malgré cela, les deux techniques montrent une diminution de l'épaisseur de résine pendant l'étape d'implantation. Cette diminution est d'autant plus importante avec une énergie d'implantation élevée. En effet, à 4 keV la perte d'épaisseur est de 13 nm soit 6% de l'épaisseur initiale et pour une énergie de 9 keV elle est de 20 nm soit 9%.

Trois explications à cette diminution sont proposées par D. Tsvetanova. Le premier phénomène qui est envisagé est la densification de la résine qui a été effectivement observée grâce aux résultats XRR avec l'augmentation de l'angle critique (FIGURE 3). Un dégazage de la résine pendant l'étape d'implantation est également possible ainsi qu'une pulvérisation de la surface de la résine par le faisceau d'ions arrivant à la surface pendant l'implantation [1].

Le dégazage de la résine pendant l'étape d'implantation a donc été étudié. Dans un premier temps, il faut déterminer les températures de dégazage de la résine grâce des analyses thermogravimétrique (ATG) afin de les comparer à la température à laquelle est exposée la résine pendant l'implantation. Un exemple d'ATG d'une résine non implantée est donné sur la FIGURE 4. Cette analyse montre qu'un événement thermique a lieu à 210°C qui s'accompagne d'une perte massique d'environ 10%. Cette température caractéristique est appelée température de déprotection thermique et correspond au clivage des groupes protecteurs de la résine et à leur dégazage. Les pertes de masse observées entre 300 et 450°C correspondent à la dégradation thermique de la résine et le clivage de toutes les chaînes carbonées.

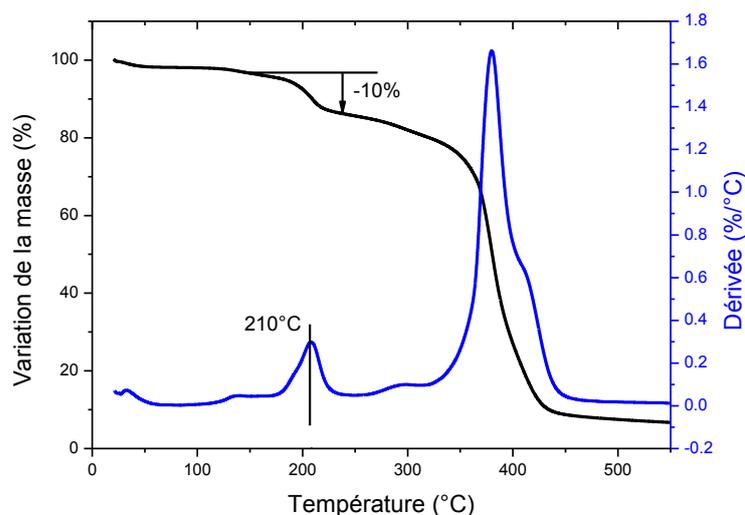


FIGURE 4. Exemple d'ATG obtenue sur une résine non implantée

La même analyse a été menée sur une résine non implantée et sur la même résine préalablement amincie afin qu'elle soit implantée sur toute l'épaisseur afin d'obtenir la température de dégazage de la croûte (TABLEAU 2). On observe alors que le dégazage de la résine non implantée a lieu à 210°C tandis que celui de la croûte apparaît autour de 160°C quelle que soit l'implantation utilisée. Le dégazage de certains groupements présents dans la résine est donc facilité lorsque la résine est implantée probablement à cause de ruptures de certaines liaisons causées par le bombardement ionique. Cependant, ces températures sont bien supérieures à celle vue par la résine pendant l'implantation qui n'excède pas 100°C. La perte d'épaisseur pendant l'implantation n'est a priori pas due à un dégazage.

TABLEAU 2. Températures de dégazage de la résine obtenues par ATG sur une résine non implantée et implantée avec différentes conditions

		Température de dégazage (°C)
Résine non implantée		210
Résine complètement implantée	P 4 keV	163
	P 9 keV	164
	As 4 keV	163
	As 9 keV	161

La piste de la pulvérisation de la résine pendant l'implantation est également considérée. Les pertes d'épaisseur enregistrées après différentes étapes d'implantation ont donc été confrontées aux rendements de pulvérisation simulés à l'aide du logiciel SRIM. Afin de prendre en compte l'effet du nombre d'ions implantés, ce rendement de pulvérisation a été multiplié par la dose (FIGURE 5). Les simulations montrent que les atomes d'hydrogène sont plus facilement pulvérisés que les atomes d'oxygène et de carbone. Les données indiquent également que le phénomène de pulvérisation de la résine augmente avec l'énergie des ions ce qui est en accord

avec la perte d'épaisseur plus importante obtenue pour les fortes énergies. Les simulations prédisent aussi une pulvérisation plus forte avec les ions arsenic qu'avec le phosphore alors que les résultats expérimentaux ne montrent pas d'influence significative du type de dopant sur la perte d'épaisseur. Comme il sera discuté dans la section I.C, le bombardement ionique subi par la résine pendant l'implantation induit des réarrangements au niveau des chaînes de polymère, vraisemblablement un phénomène de réticulation qui mène à une densification de la partie supérieure de la résine que l'on observe sur les images MET et les mesures XRR. Cette densification de la résine au fur et à mesure de l'implantation des ions n'est pas prise en compte par le logiciel SRIM ce qui peut expliquer les différences observées entre les simulations et les mesures d'épaisseur expérimentales.

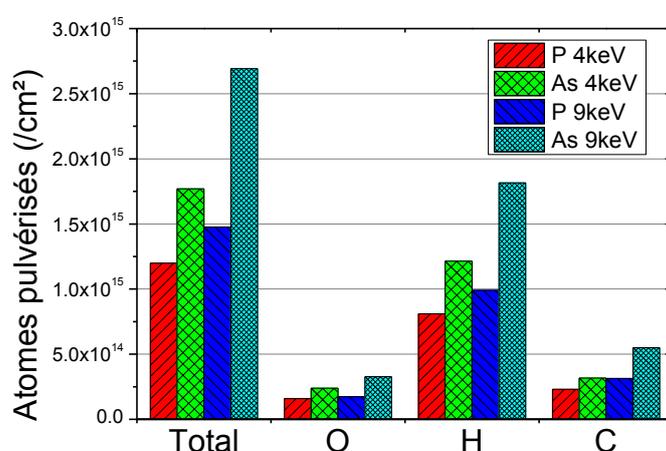


FIGURE 5. Nombre d'atomes pulvérisés pendant l'implantation obtenu par simulation

I.A.2. Rugosité de la résine

Des analyses AFM ont été réalisées afin de déterminer la rugosité à la surface de la résine après l'étape d'implantation. Les résultats obtenus avec différents paramètres d'implantation sont présentés dans le TABLEAU 3. Pour toutes les conditions utilisées ici, la surface de la résine s'avère être plus lisse après l'implantation et encore plus avec les valeurs d'énergie les plus fortes (FIGURE 6).

TABLEAU 3. Mesures de rugosité par AFM pour différentes conditions d'implantation

Implantation	R _q (nm)	R _{max} (nm)
Résine non implantée	1,6	13,2
P 4 keV	1,0	7,9
P 9 keV	1,0	8,0
As 4 keV	1,2	8,9
As 9 keV	1,0	8,9

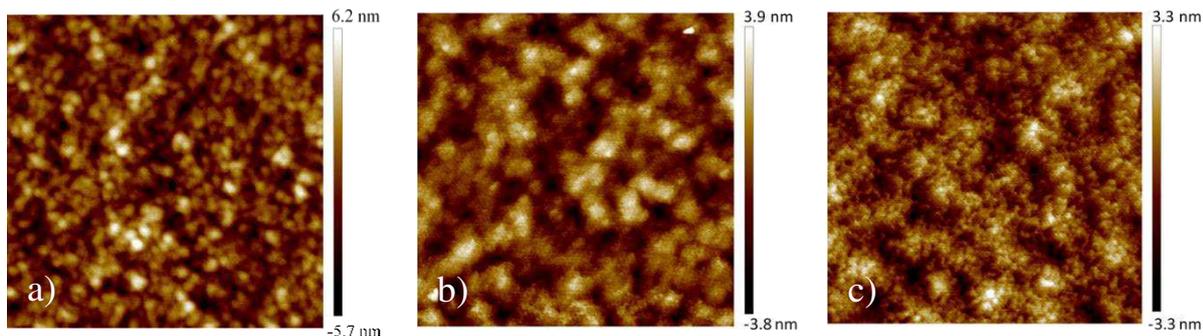


FIGURE 6. Analyse de topologie en 2D par AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}$) a) d'une résine non implantée et de résines implantée avec de l'arsenic à b) 4 keV et c) 9 keV

Une vue en coupe retraçant les variations de la hauteur de la résine a été extraite des données AFM et est présentée sur la

FIGURE 7. Ces profils permettent notamment de voir la façon dont les irrégularités présentes à la surface de la résine sont lissées par l'étape d'implantation. L'apparition d'irrégularités de faible amplitude et de haute fréquence est aussi observée.

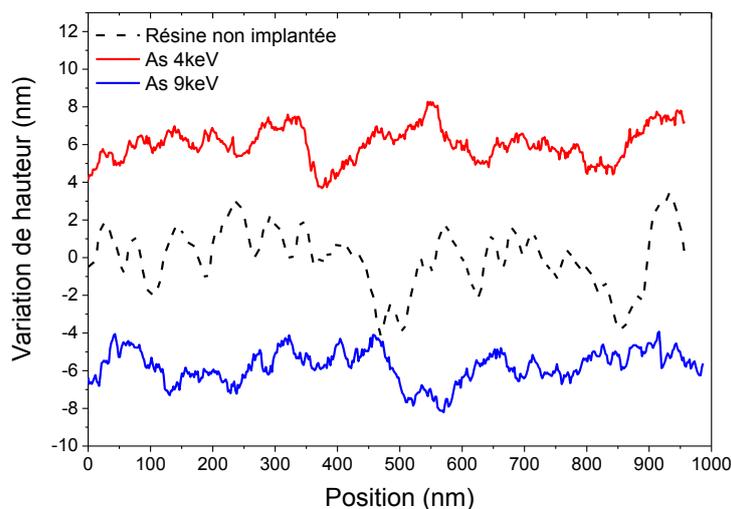


FIGURE 7. Variation de hauteur de résine de la résine implantée ou non obtenue par AFM

Ce phénomène de lissage des irrégularités peut être expliqué grâce aux simulations SRIM qui permettent d'obtenir le rendement de pulvérisation en fonction de l'angle entre la surface et la trajectoire de l'ion incident (FIGURE 8). En effet, on observe que le nombre d'atomes pulvérisés pendant l'implantation augmente avec l'angle d'incidence du faisceau d'ions ce qui signifie que les irrégularités facettées présentes à la surface sont pulvérisées plus rapidement que la surface horizontale de la résine. Ceci explique pourquoi les rugosités de plus grande amplitude observées sur la résine non-implantée sont lissées pendant l'implantation (FIGURE 9). Ainsi, la composante spatiale à moyenne fréquence de la rugosité est gommée par l'implantation tandis qu'une rugosité à haute fréquence spatiale apparaît.

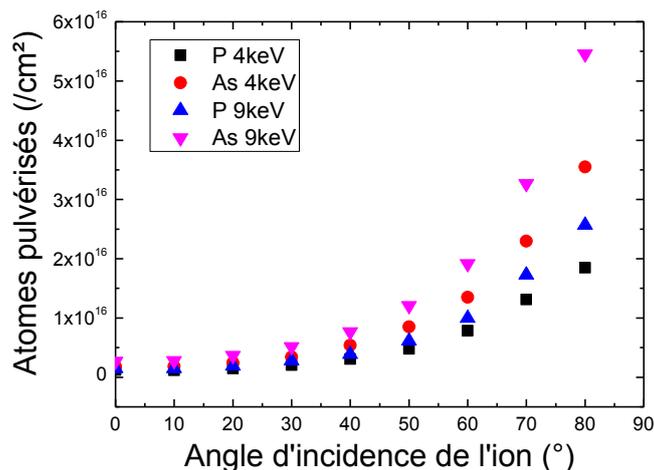


FIGURE 8. Nombre d'atomes pulvérisés en fonction de l'angle d'incidence des ions et des conditions d'implantation

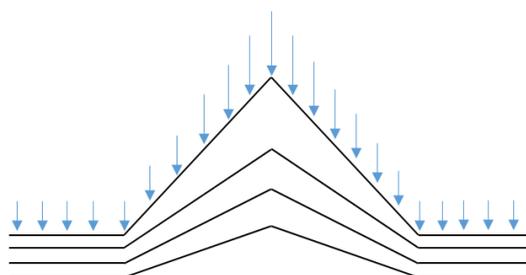


FIGURE 9. Schématisation du lissage des rugosités présentes à la surface de la résine par l'implantation

1.A.3. Propriétés mécaniques de la résine implantée

L'influence de l'implantation sur les propriétés mécaniques de la résine avant et après implantation a été étudiée en utilisant la nanoindentation par AFM. Contrairement à d'autres études utilisant des épaisseurs de résine et de croûte plus épaisses [1] [2], la technique de nanoindentation standard n'a pas pu être utilisée correctement d'où les analyses faites sur un AFM. Cette technique permet de mesurer les propriétés mécaniques locales d'un matériau mou sur des faibles profondeurs d'indentation (quelques dizaines de nm). La FIGURE 10 présente les courbes de charge et de décharge obtenues sur une résine non implantée et une résine ayant subi la séquence d'implantation NSD. La phase de chargement est une étape élastoplastique tandis que la décharge est purement élastique.

La première chose à noter est la rupture de pente observée sur la courbe de charge pour l'échantillon implanté. Cette observation est corrélée à l'enfoncement plus important observé pour la résine non implantée afin d'atteindre la même force de chargement. Ceci influence donc la valeur de h_{max} utilisé pour le calcul du module d'Young et de la dureté.

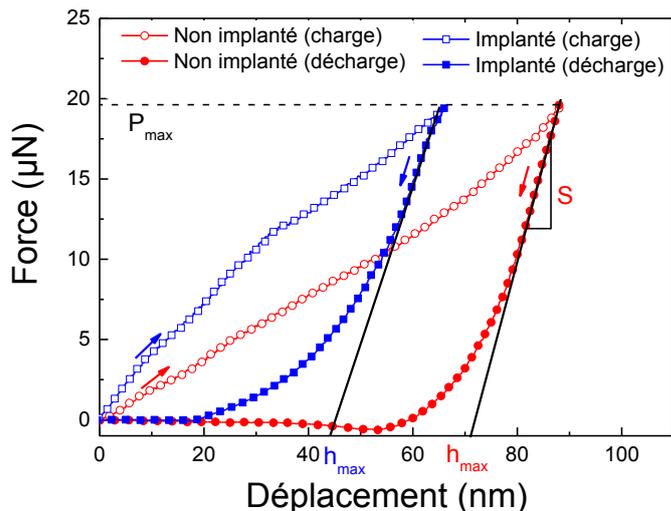


FIGURE 10. Courbes de charge et décharge obtenues par nanoindentation AFM (force de charge 19,6 μN) obtenues sur une résine non implantée et implantée avec la séquence NSD

A partir des courbes de décharge de la FIGURE 10, il est possible de calculer les raideurs de contact (S) qui correspondent à la pente au début de la courbe de décharge. Les valeurs ainsi calculées sont de 900 N/m et 1300 N/m pour la résine implantée et non implantée respectivement. Grâce à ces calculs, il est possible de déterminer les valeurs de dureté H et de module d'Young E pour chaque échantillon selon les ÉQUATION 1 et ÉQUATION 2.

ÉQUATION 1.
$$H = \frac{P_{max}}{A}$$

avec P_{max} la force de chargement maximale et A la fonction d'aire de la pointe et $A = 24.56 h_c^2$ pour une pointe de type Berkovich avec h_c la hauteur de contact (FIGURE 11)

ÉQUATION 2.
$$E = \frac{S \sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}}$$

avec S la raideur de contact et A la fonction d'aire de la pointe

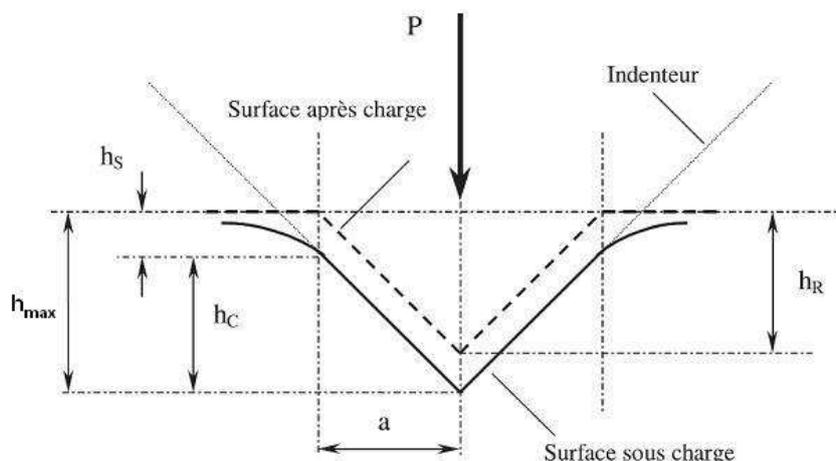


FIGURE 11. Schéma d'une vue en coupe d'une marque d'indendation (inspirée de [3])

Il reste cependant à déterminer la valeur de la hauteur de contact h_c qui va dépendre du modèle utilisé. Pour cela, la topographie des indents a été observée à l'AFM (FIGURE 12). Pour la résine non implantée, des protrusions d'environ 10 nm (phénomène de « pile-up ») ont été observées autour de la marque d'indentation et correspondent à une accumulation de résine pendant l'enfoncement de la pointe AFM.

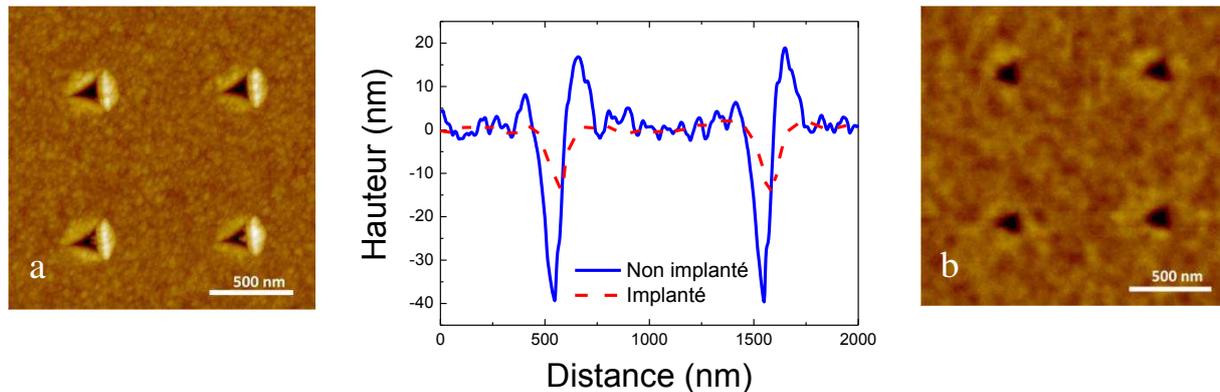


FIGURE 12. Analyse par AFM de la topographie des marques d'indentation pour a) la résine implantée et b) la résine non implantée et comparaison des deux profils d'indentation

Bien que le phénomène de pile-up soit moins prononcé dans le cas de la résine implantée, le modèle de Loubet peut être appliqué pour les deux analyses afin de calculer les valeurs de h_c permettant de déterminer les valeurs de module d'Young et de dureté (ÉQUATION 3) [4].

ÉQUATION 3. *Modèle de Loubet* $h_c = 1.2 \times \left(h_{max} - \frac{P_{max}}{S} \right)$

et la valeur corrigée due à la raideur du levier de l'AFM

$$h'_c = h_c - \frac{P_{max}}{K} \text{ avec } (K = 500 \text{ N/m})$$

Le modèle de Loubet permet ainsi d'obtenir des valeurs de hauteur de contact corrigées de 48 et 15 nm pour la résine non implantée et implantée respectivement. Ces valeurs sont cohérentes avec les hauteurs déterminées grâce aux profils d'indentation (FIGURE 12) qui sont de 40 et 10 nm.

Finalement, les valeurs calculées pour le module d'Young sont de 4,9 GPa et 10,7 GPa pour la résine non implantée et implantée respectivement. Ces valeurs sont assez proches (facteur 2) ce qui montre que l'implantation a un effet limité sur cette grandeur caractéristique. Au contraire, l'effet sur la dureté est plus important avec des valeurs de 350 MPa et 3,5 GPa respectivement. Cette augmentation de la dureté d'un facteur dix pour une profondeur indentée de 65 nm démontre clairement l'impact important de l'implantation sur les propriétés de la surface.

I.B. Caractérisation chimique de la résine implantée

I.B.1. METB-EDX

La technique d'imagerie MET couplée à une analyse chimique par EDX a été utilisée pour déterminer la localisation des dopants (*FIGURE 13*) dans la résine et en extraire les profils pour différentes conditions d'implantation (*FIGURE 14.a*). Ces profils ont ensuite pu être modélisés par une gaussienne afin de remonter à certaines valeurs caractéristiques (*FIGURE 14.b*) comme R_p qui correspond à la profondeur où la concentration en dopants est maximale et ΔR_p qui est la largeur du profil à 60% de la concentration maximale. Ces valeurs issues de résultats expérimentaux ont ensuite été comparées aux profils simulés par le logiciel SRIM (*TABLEAU 4*).

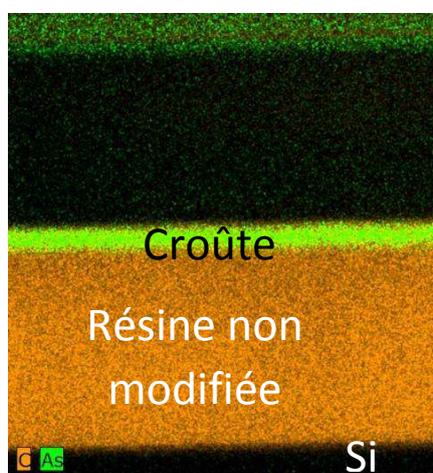


FIGURE 13. Analyse MET-EDX permettant d'observer la localisation des dopants pour une implantation As 4 keV $2E15$ at/cm²

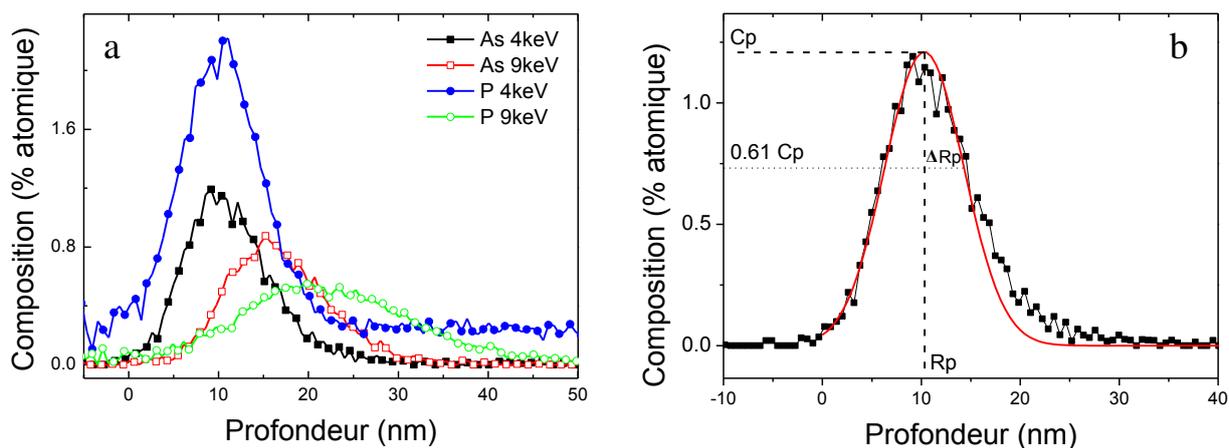


FIGURE 14. a) Profils de dopants issus des analyses METB EDX effectuées sur des échantillons de résine ayant subi différentes conditions d'implantation et (b) modélisation permettant d'extraire les valeurs de R_p and ΔR_p (exemple donné pour As 4keV $2E15$). La surface de la résine est fixée à 0 sur l'axe des abscisses.

TABLEAU 4. Valeurs de R_p et ΔR_p simulées ou issues des profils expérimentaux obtenus par MET-EDX

Implantation	R_p (nm)		ΔR_p (nm)	
	Mesuré	Simulé	Mesuré	Simulé
P 4 keV	10	12,7	5	4,2
P 9 keV	21	23,1	8	7,4
As 4 keV	10,5	11,6	4	2,6
As 9 keV	16	18,7	5,5	4,3

Les données expérimentales et simulées présentées dans le TABLEAU 4 sont cohérentes et présentent des tendances similaires en fonction de la nature du dopant et de l'énergie. On note cependant que les valeurs de R_p expérimentales sont plus basses que celles simulées ce qui peut s'expliquer par la calibration en profondeur des profils EDX. En effet, la surface de la résine est fixée à la moitié de la chute du profil de chrome utilisé pour l'encapsulation lors de la préparation des échantillons. Il est également possible que les valeurs simulées soient surestimées car la composition et la densité de la résine utilisée ne sont pas bien connues.

Comme attendu, les valeurs de R_p et ΔR_p augmentent avec l'énergie d'implantation ce qui traduit une pénétration plus profonde des dopants dans la résine et une distribution plus large. Pour une valeur d'énergie donnée (4 keV ou 9 keV), les profils de phosphore sont plus étalés (ΔR_p plus grand) que pour l'arsenic [5]. De plus, en comparant les résultats MET du TABLEAU 1 et les données EDX du TABLEAU 4 on remarque que l'épaisseur de la croûte est plus faible que l'épaisseur de pénétration des dopants.

1.B.2. ToF-SIMS

La résine implantée a également été analysée par ToF-SIMS afin d'observer l'évolution de composition chimique suivant la profondeur du film de résine. En effet, cette technique permet d'obtenir les profils de dopants mais également les distributions du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène dans la résine (FIGURE 15) grâce à la détection des ions négatifs. Il faut cependant noter que la calibration en profondeur des profils ToF-SIMS est faite en considérant une vitesse d'abrasion de 0,24 nm/s qui correspond à la résine non modifiée qui est plus élevée que celle de la croûte. L'épaisseur de croûte donnée par le ToF-SIMS est donc surestimée.

La FIGURE 15 présente une comparaison des profils de C^- , H^- et O^- sur une même résine non implantée et implantée avec de l'arsenic. Les distributions obtenues pour la résine non implantée sont homogènes sauf à la surface à cause de la contamination surfacique par le carbone. Par contre, sur les 70 premiers nm, la résine implantée contient moins d'oxygène et d'hydrogène et plus de carbone que la résine non modifiée qui se trouve en dessous. Cette partie modifiée en surface correspond à la croûte observée sur les images MET (FIGURE 1).

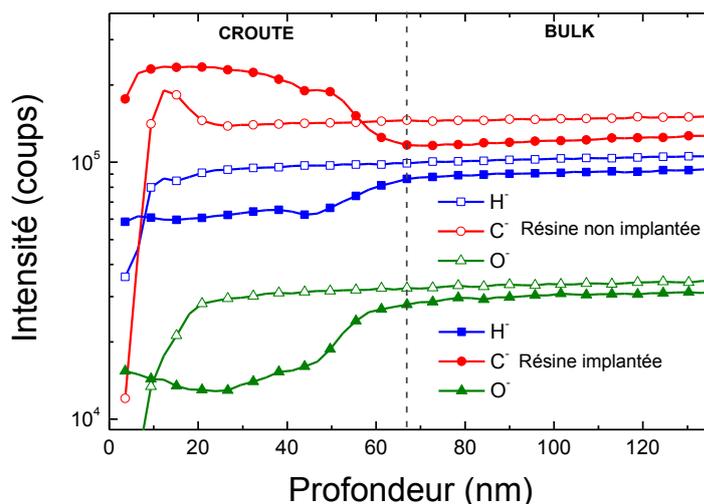


FIGURE 15. Profils ToF-SIMS de C, H et O pour une résine non implantée et implantée (As 4 keV 2E15 at/cm²)

Les profils de dopants obtenus par ToF-SIMS en fonction des conditions d'implantation utilisées sont présentés dans la FIGURE 16. Les distributions de carbone, oxygène et hydrogène sont aussi représentées en guise de comparaison. Toutes les conditions d'implantation étudiées mènent à une diminution d'hydrogène et d'oxygène à la surface accompagnée d'une augmentation de la quantité de carbone. La principale différence entre les échantillons est l'épaisseur de résine modifiée qui est plus importante à forte énergie. Dans la gamme d'énergie étudiée, aucune différence n'a été vue au niveau de la déshydrogénation. Par contre pour des valeurs d'énergie plus fortes (20 à 40 keV), des résultats de la littérature ont déjà montré une plus grande diminution en hydrogène [6].

Les profils montrent également que la pénétration des dopants est plus profonde que l'épaisseur de la croûte, ce qui confirme les résultats obtenus par MET et EDX (FIGURE 1 et TABLEAU 4). On peut aussi remarquer que la profondeur de concentration maximale en dopants (R_p) est plus grande à haute énergie et ne dépend pas de la nature du dopant. De plus, le ΔR_p augmente aussi avec l'énergie d'implantation et est plus fort avec une implantation phosphore.

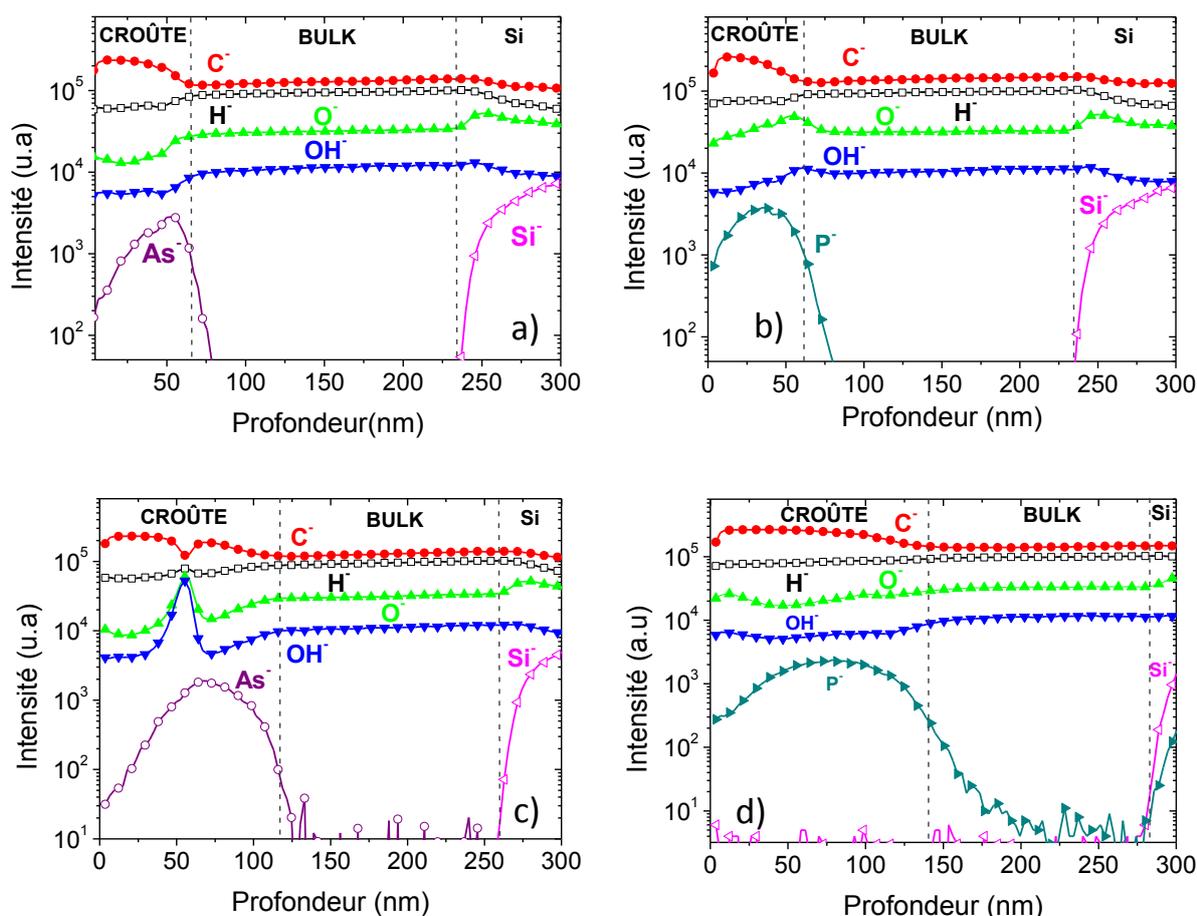


FIGURE 16. Analyses ToF-SIMS de la résine implantée avec a) As 4 keV b) P 4 keV c) As 9 keV d) P 9 keV

Les analyses ToF-SIMS permettent également d'obtenir des informations sur l'environnement chimique des dopants une fois qu'ils sont implantés dans la résine. La FIGURE 17 permet de voir que les dopants sont présents sous leur forme élémentaire (As et P) et leur forme oxydée (dans une moindre mesure pour As) mais qu'ils forment également des liaisons avec les atomes de carbone de la résine (AsC^- et PC^-). Plusieurs causes à l'oxydation des dopants peuvent être évoquées : la diffusion d'oxygène dans la résine pendant la remise à l'air ou la formation de liaisons avec l'oxygène initialement présent dans la résine.

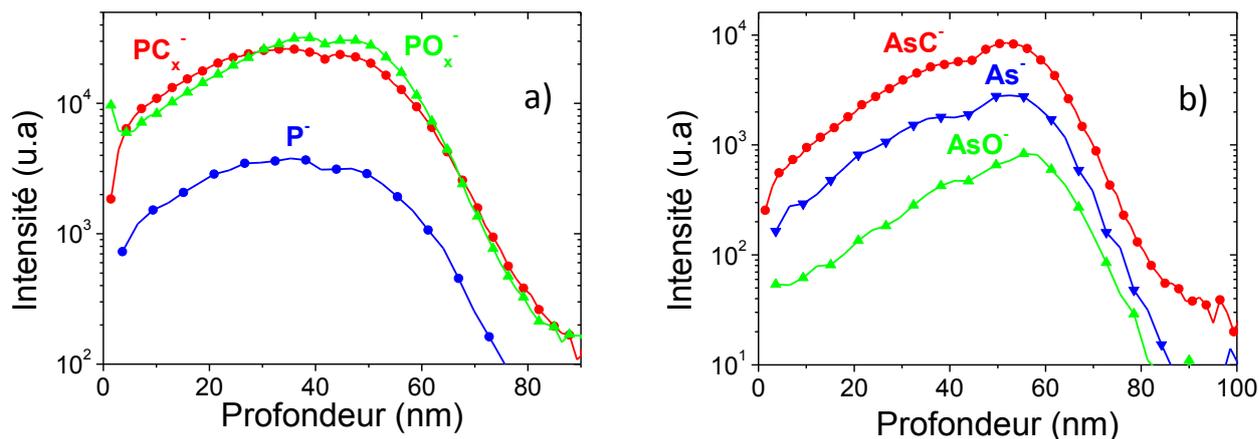


FIGURE 17. Analyses ToF-SIMS sur une résine implantée a) P 4 keV et b) As 4 keV

I.B.1. Spectroscopie infrarouge

Pour connaître plus précisément les modifications induites dans la résine par l'implantation, des analyses par spectroscopie infrarouge ont été réalisées.

Dans un premier temps, la spectroscopie en transmission a été utilisée mais n'a pas montré de résultats probants et répétables. De plus, cette technique permet d'analyser l'épaisseur complète de l'échantillon. Or dans cette étude, l'épaisseur modifiée par l'implantation est de l'ordre de la dizaine de nm sur une épaisseur totale d'environ 200 nm. La technique en transmission n'est donc pas adaptée aux conditions d'implantation choisies ici mais peut être utilisée pour des énergies d'implantation plus élevée comme l'a montré D.Tsvetanova [1].

Une seconde technique de spectroscopie infrarouge utilisant le principe de réflectance totale atténuée (ATR) a pu être utilisée. Cette technique permet en effet d'analyser une épaisseur plus faible à la surface de l'échantillon (environ 50 nm). La différence majeure entre les spectres obtenus pour la résine avant et après implantation est observée entre 2130 et 2090 cm^{-1} ce qui correspond aux liaisons $\text{C}=\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{C}=\text{C}$ [1] ou $\text{C}\equiv\text{C}$ [7]. La FIGURE 18 montre en effet une augmentation de ce pic après implantation. Cet effet est d'autant plus important avec la séquence NSD qui inclut trois implantations successives ce qui signifie que la résine est plus fortement réticulée.

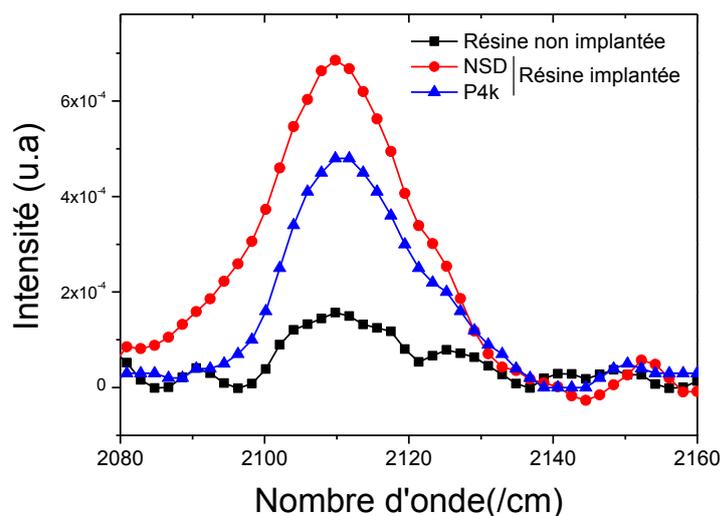


FIGURE 18. Zoom sur le pic des liaisons multiples sur les spectres ATR de résine avant et après implantation

Les analyses ATR ont donc permis d'analyser la croûte à la surface de la résine et de mettre en lumière le phénomène de réticulation des chaînes carbonées avec la formation de liaisons multiples. Cependant, cette technique n'a pas permis d'obtenir d'informations plus approfondies sur les liaisons formées par les dopants d'où la nécessité de pousser d'avantage les caractérisations.

1.B.2. XPS

Par la suite, des analyses de spectrométrie de photoélectrons X avec une résolution en angle (AR-XPS) ont été réalisées sur des échantillons de résine implantée avec du phosphore ou de l'arsenic. Cette technique permet d'analyser au maximum les 10 premiers nm de l'échantillon. Cela signifie qu'avec les conditions d'implantation étudiées ici, les informations collectées ne concernent que la partie supérieure de la croûte.

Le spectre XPS présenté sur la FIGURE 19 confirme l'environnement chimique obtenu par les analyses ToF-SIMS (FIGURE 17). Le spectre obtenu pour P 2p (FIGURE 19.a) peut être déconvolué en trois pics situés aux énergies 130,2 eV, 132 eV et 133,2 eV attribués respectivement aux liaisons P-P, P-C et P-O d'un composé phosphate [8]. Sur la FIGURE 19.b, le spectre As 3d peut être divisé en 2 pics distincts. Le premier pic placé à 42,6 eV est attribué aux liaisons As-C et le second à 45,1 eV correspond aux liaisons As-O provenant d'un composé As₂O₃. Ce dernier pic est important à fort angle d'analyse ce qui correspond à la surface de la croûte. Aucune trace d'arsenic sous forme élémentaire n'a été détectée dans la résine implantée contrairement aux résultats obtenus précédemment avec le ToF-SIMS.

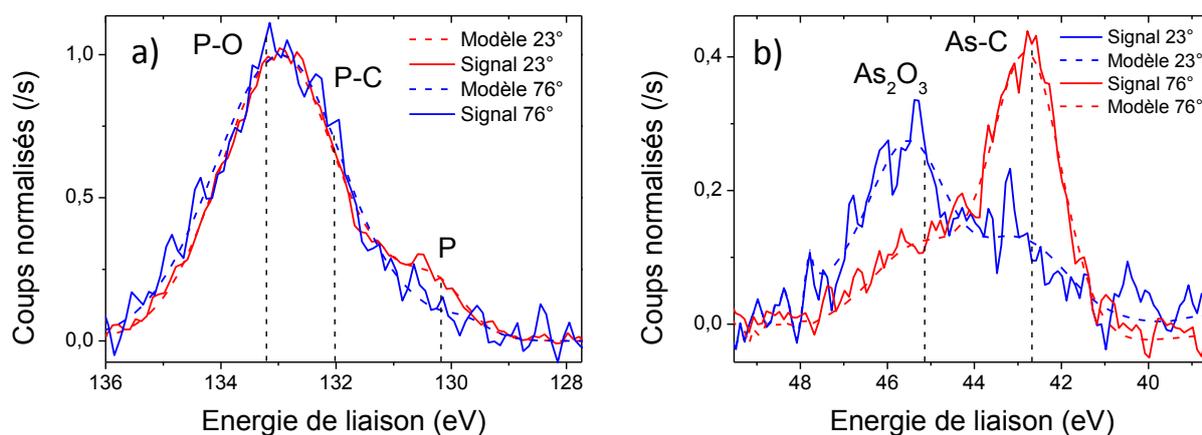


FIGURE 19. Spectres obtenus par AR-XPS a) P 2p (23° et 76°) une résine implantée avec P 4 keV et b) As 3d (23° et 76°) pour une implantation As 9 keV

I.C. Comparaison des résultats expérimentaux avec les données simulées

I.C.1. Mise en place des simulations

Le logiciel SRIM permet de simuler l'implantation d'ions dans un film de résine choisi. Les résultats donnés par ces simulations mettent en lumière plusieurs mécanismes de dégradation de la résine et permettent ainsi d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus dans les sections précédentes.

En effet, pendant l'implantation, plusieurs phénomènes ont lieu dans la résine : l'introduction des ions dans la matrice du polymère et la génération de défauts dans le matériau [9] [10]. Lorsque les ions pénètrent dans la résine, ils perdent leur énergie selon deux mécanismes principaux : l'arrêt atomique (« nuclear stopping ») qui est un transfert d'énergie aux atomes de la résine et l'arrêt électronique (« electronic stopping ») qui correspond à l'excitation des électrons et à l'ionisation des atomes de la résine.

Lors de la collision entre l'ion incident et l'atome de la résine (nuclear stopping), l'atome heurté peut être déplacé si l'énergie de l'ion est supérieure à l'énergie de déplacement sinon cette énergie se dissipe sous forme de vibration atomique appelée « phonons ». Ces déplacements d'atomes, quand ils ont lieu, créent des ruptures de liaisons qui contribuent à la dégradation de la résine. Les liaisons pendantes sur les différentes chaînes de polymère peuvent alors se recombiner, c'est ce qu'on appelle la réticulation (ou « crosslinking »). Cependant, à cause du volume libre important de la résine et de sa faible densité atomique, les liaisons pendantes sont généralement trop éloignées pour se recombiner et former des liaisons entre les chaînes. Au contraire, le phénomène d'excitation électronique appelé également ionisation permet de créer des radicaux carbonés au niveau des chaînes. Ces espèces très réactives peuvent

alors se recombinaient et mènent à la réticulation si les radicaux se trouvent sur deux chaînes de polymère différentes ou bien à la création de liaisons multiples s'ils sont sur la même chaîne.

Pendant l'étape d'implantation, les deux phénomènes (électronique ou atomique) coexistent mais la plupart du temps un des deux prédomine. Des simulations SRIM ont donc été réalisées pour évaluer les pertes d'énergie induites dans chaque cas et déterminer le mécanisme prédominant. Les simulations ont été effectuées pour différentes conditions d'implantation car les interactions entre les ions incidents et le polymère dépendent fortement du type d'ion et des paramètres d'implantation notamment la dose et l'énergie [9] mais également de la composition de la résine.

Les simulations permettent ainsi d'obtenir les différentes valeurs de transfert d'énergie linéique (TEL ou LET en anglais) exprimée en eV/nm/ion qui correspondent à l'énergie transmise par un ion à la résine par unité de distance. Trois valeurs sont calculées par le logiciel SRIM :

- le TEL d'ionisation
- le TEL de formation des phonons
- le TEL pour la formation de lacunes (qui est équivalent au TEL pour le déplacement des atomes dans le modèle de Kinchin-Pease utilisé ici)

Pour s'affranchir des effets de dose d'implantation, les valeurs de densité d'énergie déposée (ED) exprimée en Gy ou eV/kg ont été calculées à partir des TEL et des profils de dopants obtenus grâce aux simulations [10].

1.C.2. Résultats des simulations

Les simulations SRIM effectuées avec l'approximation de Kinchin-Pease permettent de visualiser les trajectoires de chacun des ions incidents dans la résine. Les résultats obtenus pour 99 999 ions (As ou P) implantés à 4 ou 9 keV sont présentés sur la *FIGURE 20*.

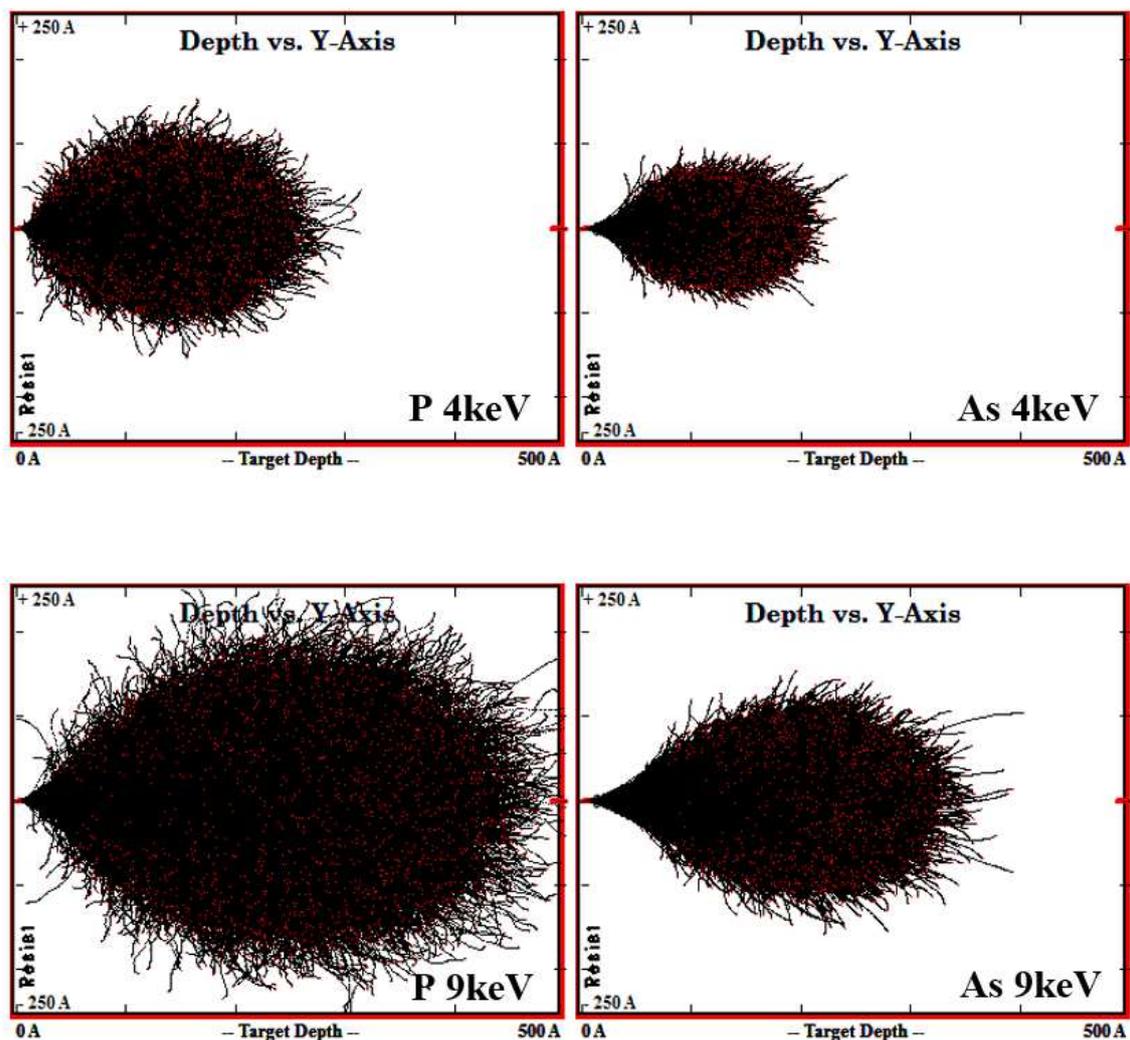


FIGURE 20. Trajectoires des ions à travers la résine simulées avec SRIM pour des implantations de P et As à 4 et 9 keV (99 999 ions)

Conformément aux résultats EDX obtenus dans la section I.B.1, la valeur de R_p est plus forte avec une énergie de 9 keV pour As comme pour P. Ce résultat peut être interprété grâce les profils simulés des densités d'énergie déposée de la FIGURE 21. En effet, à 9 keV, la diminution en profondeur de la densité d'énergie (pour l'ionisation et la formation de lacunes) est plus faible que celle observée à 4 keV ce qui signifie que les ions ont gardé assez d'énergie pour continuer leur trajectoire plus profondément dans la résine. La même observation peut être faite entre l'implantation de phosphore et d'arsenic avec la même énergie (que ce soit 4 ou 9 keV) ce qui permet d'expliquer le fait que le phosphore s'implante plus loin que l'arsenic.

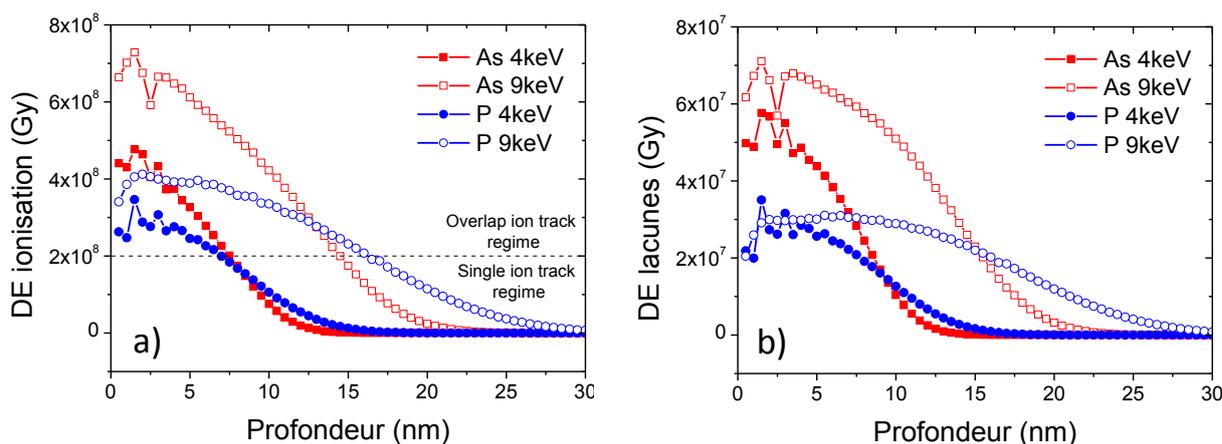


FIGURE 21. Profil des densités d'énergie déposées (provenant des ions et des atomes de résine expulsés de leur site initial) pour a) l'ionisation et b) la formation de lacunes en fonction des conditions d'implantation

De plus, il est possible d'expliquer les valeurs plus importantes de ΔR_p obtenues avec le phosphore grâce à la théorie de Lee et al. [10]. En effet, le parcours de l'ion est décrit par l'auteur comme étant une trajectoire cylindrique définie par un cœur physique de rayon r_c qui dépend principalement de la vitesse de l'ion. Puisque le phosphore est plus léger que l'arsenic, la valeur de r_c est plus importante ce qui explique que la distribution de phosphore soit plus large.

Dans leur étude, Mansur et al. [11] ont mis en avant trois régimes distincts de réticulation en fonction de la densité d'énergie déposée pour l'ionisation. Le premier régime appelé « single ion track regime » correspond à la situation où les parcours des ions sont indépendants. Dans ce cas, la réticulation est faible car les radicaux formés sont trop éloignés pour réagir et former des liaisons. Dans le régime intermédiaire (« overlap ion track ») où les trajectoires des ions se recoupent, la réticulation est fortement augmentée. Pour les valeurs de densité d'énergie déposée les plus fortes, les sites d'initiation du phénomène de réticulation sont épuisés et le régime de saturation est donc atteint. La transition entre le premier régime et le régime intermédiaire est fixé à 2×10^8 Gy. Cette valeur correspond donc à une transition entre une zone très réticulée et une zone peu réticulée que l'on peut donc assimiler à l'épaisseur de la croûte. Selon les données de la FIGURE 21, l'épaisseur de la croûte est de 7 nm pour une énergie d'implantation de 4 keV ce qui correspond exactement à la valeur expérimentale donnée par l'analyse MET. A 9 keV, les simulations donnent une épaisseur de 14,5 et 16,5 pour l'arsenic et le phosphore respectivement. Ces résultats sont également très proches des valeurs expérimentales (16 et 18 nm). Cette théorie des régimes de réticulation permet également d'expliquer le fait que la croûte ne couvre pas toute l'épaisseur implantée (observé en EDX et ToF-SIMS). En effet, la zone implantée non réticulée donc non comprise dans la croûte correspond au premier régime dit de « single ion track ».

Les simulations SRIM permettent également de déterminer les phénomènes prépondérants qui ont lieu dans la résine pendant l'implantation. Comme expliqué au début de cette section, les données concernant l'ionisation traduisent principalement la réticulation tandis que celles sur les lacunes indiquent la part des ruptures de liaisons. D'après la *FIGURE 21*, la densité d'énergie déposée pour l'ionisation est 10 fois plus haute que la création de lacunes. Ceci montre clairement qu'avec les conditions d'implantation étudiées, le mécanisme principal en jeu est la réticulation ce qui est cohérent avec les résultats XRR qui ont montré une augmentation de la densité de la résine après l'implantation. De plus, on observe également que cette densité d'énergie dédiée à l'ionisation est plus forte à 9 keV et donc que la réticulation et la densité sont plus fortes. Ce résultat est aussi en accord avec les résultats expérimentaux et la littérature [10].

Le phénomène de réticulation observé à la surface de la résine implantée impacte directement sa densité mais également ses propriétés mécaniques [9]. En effet, la formation de liaisons covalentes entre les chaînes de polymère contribue à la formation d'une structure en 3 dimensions qui entraîne inévitablement une limitation des mouvements des chaînes de polymère et ainsi augmente la dureté de la résine comme observé par les mesures de nanoindentation.

1.D. Conclusion sur la caractérisation de la résine

Dans cette première partie, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées pour analyser les modifications chimiques et physiques de la résine induites par l'implantation. Une diminution de l'épaisseur de résine attribuée à la densification et la pulvérisation de la résine a été observée. La densification déduite des mesures XRR est d'autant plus importante que l'énergie d'implantation est élevée. De son côté, la pulvérisation de la résine a pu être observée par des mesures de rugosité par AFM et des simulations SRIM.

Les analyses ToF-SIMS de la résine après implantation ont pu montrer une modification de sa composition chimique notamment une diminution de l'hydrogène et de l'oxygène et une augmentation de la teneur en carbone dans la région de la croûte. Aucune différence n'a été décelée entre l'arsenic et le phosphore et pour les deux valeurs d'énergie étudiées excepté la profondeur sur laquelle la résine est modifiée. Des informations sur l'environnement chimique des dopants dans la résine ont pu être obtenues par ToF-SIMS et XPS. Il a notamment été montré que les dopants sont présents sous leurs formes élémentaires et oxydées et qu'ils forment des liaisons avec les atomes de carbone de la résine. Ces modifications dans la structure du polymère ont une influence directe sur l'augmentation de dureté observée en nanoindentation.

Dans une seconde partie, les résultats expérimentaux ont été confrontés aux simulations SRIM qui ont également permis de mieux comprendre le mécanisme de dégradation de la résine. Ainsi, le phénomène de réticulation s'est avéré prédominant sur la rupture des liaisons pendant l'implantation.

II. Etude du retrait de la résine par un plasma

Les résultats obtenus sur la caractérisation de la résine sont un prérequis pour l'étude du retrait de la résine. La compréhension des modifications chimiques et physiques de la résine implantée permet en effet d'interpréter les résultats obtenus et de trouver de nouvelles solutions pour son retrait. Afin d'appréhender de façon progressive l'étude de ce procédé, celle-ci a été initiée sur la résine non implantée.

II.A. Retrait de la résine non implantée

Deux des paramètres principaux du procédé permettant d'enlever la résine sont la température et la chimie plasma utilisée. Il est donc intéressant d'étudier et comprendre leur effet respectif.

II.A.1. Effet de la température

Lors du procédé de retrait de la résine par plasma, le substrat est placé sur un plateau chauffé (à 285°C dans cette étude). La température du substrat simulée par l'équipement est représentée sur la *FIGURE 22*.

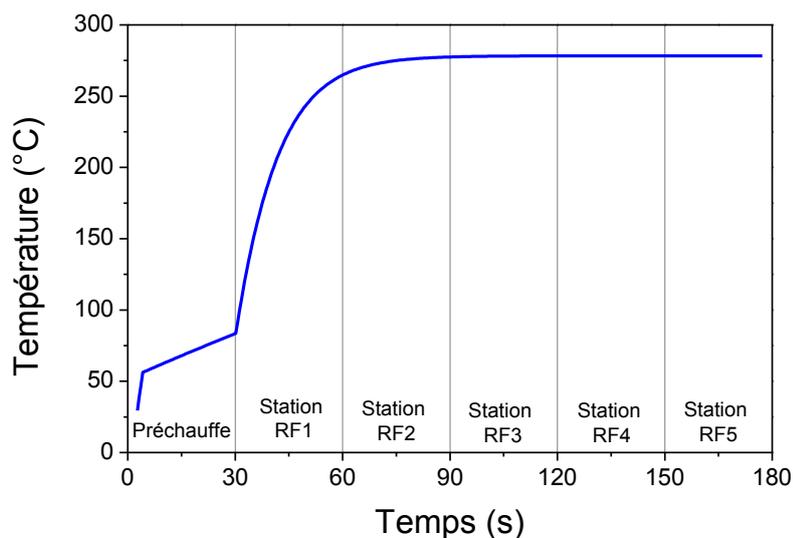


FIGURE 22. Simulation de la température du substrat pendant un procédé de retrait de la résine de 30 s par station

La température va permettre notamment d'activer les réactions chimiques à la surface de la résine, le dégazage de certains groupements de la résine et la désorption des produits de gravure de cette résine.

Des expériences ont donc été réalisées avec différentes chimies mais sans puissance radiofréquence afin d'estimer la perte d'épaisseur de résine due à la température. Les résultats présentés dans le TABLEAU 5 montrent une perte d'épaisseur de la résine d'environ 41 nm pour les 3 types de gaz utilisés ce qui correspond à une diminution proche de 20%. Celle-ci est directement imputable à la température car aucune espèce radicalaire chimiquement très réactive n'est présente dans la phase gazeuse.

TABLEAU 5. Perte d'épaisseur de la résine due à la température pour un temps de procédé de 30 s par station et une pression de 1500 mTorr.

Conditions dans la chambre	Epaisseur de résine consommée (nm)
N ₂	41,1
N ₂ H ₂	42,7
O ₂ /N ₂	40,8

Une comparaison entre les analyses thermogravimétriques de la résine de référence (FIGURE 4 de ce chapitre) et de la résine ayant subi le procédé sans plasma (FIGURE 23) permet de voir qu'il n'y a plus de perte de masse autour de 210°C pour cette dernière. Cela signifie que les groupements protecteurs volatils ont dégazé sous l'effet de la température. Comme l'indique la FIGURE 4 de ce chapitre, la perte de ces groupes entraîne une diminution de 10% de la masse de la résine. Or la perte d'épaisseur due à la température étant de 20%, on peut également conclure à une densification de la résine.

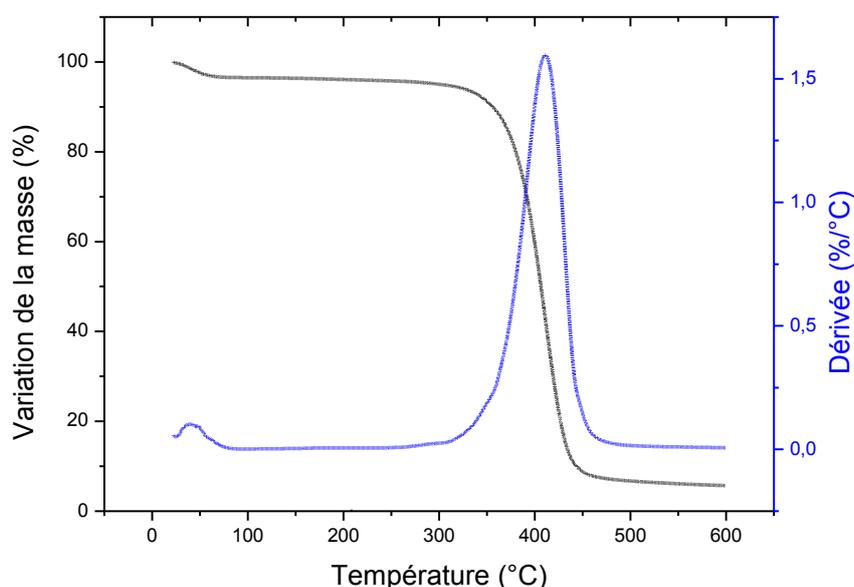


FIGURE 23. ATG réalisée sur une résine chauffée (sous N₂H₂ pendant 30s par station)

Des analyses infrarouges ont ensuite été menées afin d'identifier les modifications subies par la résine sous l'effet de la température du procédé de retrait (FIGURE 24). La première observation est que les liaisons qui correspondent au squelette carboné de la résine n'ont pas été impactées par la température notamment les liaisons CH₂/CH et CH₃ de la chaîne alkyle (présentes entre 2800 et 2950 cm⁻¹) et les liaisons caractéristiques du groupement polyhydroxystyrène (PHS) comme les =CH à 3023 cm⁻¹ ou toutes les liaisons C=C du cycle aromatique. Cependant, la disparition de certaines liaisons attribuées aux groupements protecteurs est observée, par exemple le groupe CH₃ à 2975 cm⁻¹, (CH₃)₃ à 1366 cm⁻¹ ou encore CH₂ à 1449 cm⁻¹. La disparition d'un groupement ester se traduit aussi à travers l'absence de liaison CH à 948cm⁻¹ et CO à 1151 cm⁻¹ mais également par la modification des liaisons C=O autour de 1700 cm⁻¹. Enfin, le dernier impact du chauffage de la résine est observé au niveau des liaisons multiples (C=C=C, C=C=O ou C≡C à 2110 cm⁻¹) qui ne sont plus présentes dans la résine.

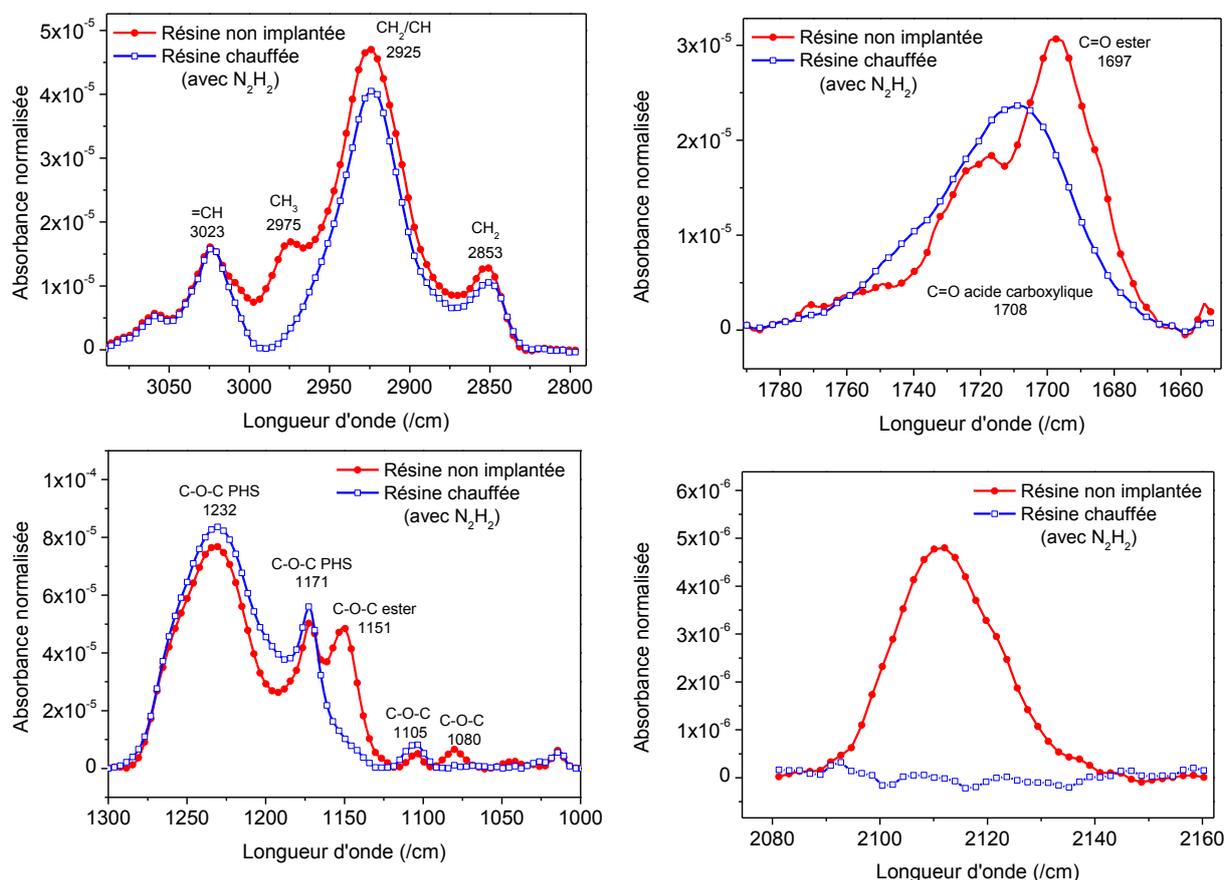


FIGURE 24. Spectres FTIR obtenus sur une résine non implantée chauffée ou non. Les spectres ont été normalisés par l'épaisseur des films de résine.

Le principal effet de la température pendant le procédé de retrait de la résine est de cliver thermiquement les groupes liés à la chaîne principale de polymère puis le dégazage et l'évacuation des espèces volatiles contenus dans la résine. Ce phénomène apparaît lors de la

montée en température au début du procédé lorsque la résine atteint 210°C. De plus, une fois la rampe en température effectuée, le temps de chauffage de la résine n'impacte plus la diminution de l'épaisseur de résine comme le montre les résultats du TABLEAU 6.

TABLEAU 6. Perte d'épaisseur de la résine due à la température en fonction du temps de procédé par station

Durée du recuit par station	Epaisseur de résine consommée (nm)
10s	40,7
20s	42,8
30s	42,6

La température appliquée au substrat durant le procédé de retrait n'impacte pas seulement la résine directement, elle permet aussi d'activer thermiquement les réactions chimiques entre les radicaux du plasma et la résine lorsque le plasma est utilisé.

II.A.2. Vitesse de retrait en fonction de la chimie utilisée

Pour débiter l'évaluation des chimies plasma pouvant être utilisées pour le retrait, les vitesses de retrait de la résine non modifiée ont été mesurées. Pour cela, un protocole similaire à celui utilisé pour l'étude de la température a été appliqué à savoir une pression dans l'enceinte de 1500 mTorr et un temps de 30 s par station dont 10 s avec 4500 W de puissance radiofréquence au début de la deuxième station. La différence d'épaisseur observée après ces procédés est donc due à la température (perte évaluée à environ 41 nm dans le paragraphe précédent) et aux 10 s de plasma.

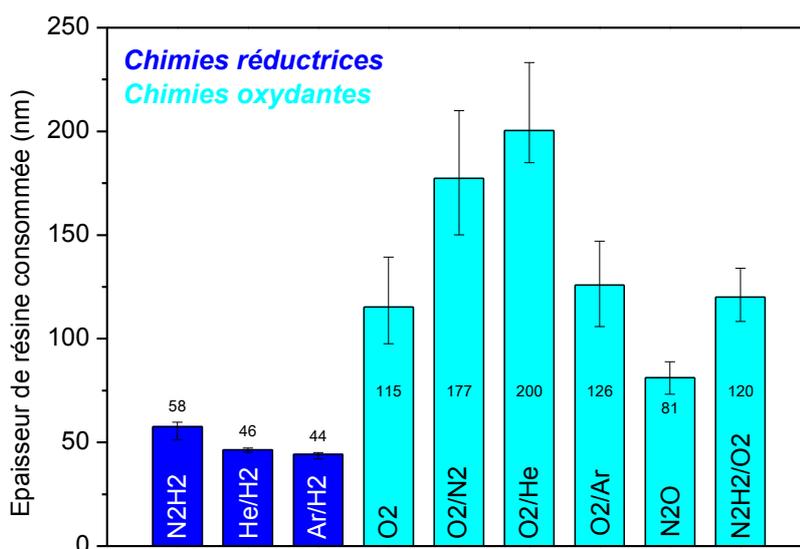


FIGURE 25. Epaisseur de résine non implantée consommée pendant le procédé de retrait par plasma en fonction de la chimie utilisée. Les barres d'erreur correspondent à l'uniformité intra-plaque

Les résultats de la *FIGURE 25* montrent une différence significative de vitesse de retrait entre les chimies réductrices et oxydantes. En effet, les chimies à base d'oxygène consomment entre 40 et 160 nm de résine en 10 s tandis que pour les chimies hydrogénées, les épaisseurs trouvées sont relativement proches de celles mesurées après le chauffage de la résine pour ces chimies. Il est donc nécessaire d'estimer l'épaisseur de résine consommée sur une plus grande durée de plasma (*FIGURE 26*). Ces résultats permettent alors de comparer les chimies et de dire par exemple que la chimie O_2/N_2 est 2,5 fois plus rapide que N_2H_2 .

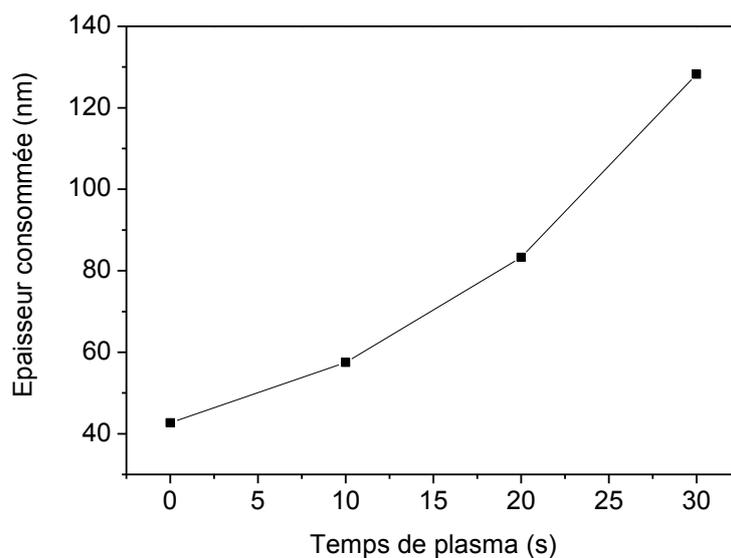


FIGURE 26. Épaisseur de résine non implantée consommée en fonction de la durée totale du plasma

Cependant, la *FIGURE 25* permet également de dire que l'uniformité d'épaisseur consommée est bien meilleure avec les chimies réductrices. Pour mieux comprendre ces différences d'uniformité, des cartographies représentant l'épaisseur de résine consommée en fonction de la zone du substrat ont été tracées (*FIGURE 27.a* et *FIGURE 27.b*). Que ce soit avec la chimie N_2H_2 ou O_2/N_2 , une consommation plus importante de résine a été observée sur deux bandes correspondant aux deux réglettes qui tiennent le substrat pendant le procédé (*FIGURE 27.c*). Cependant, cet effet est moindre avec la chimie hydrogène.

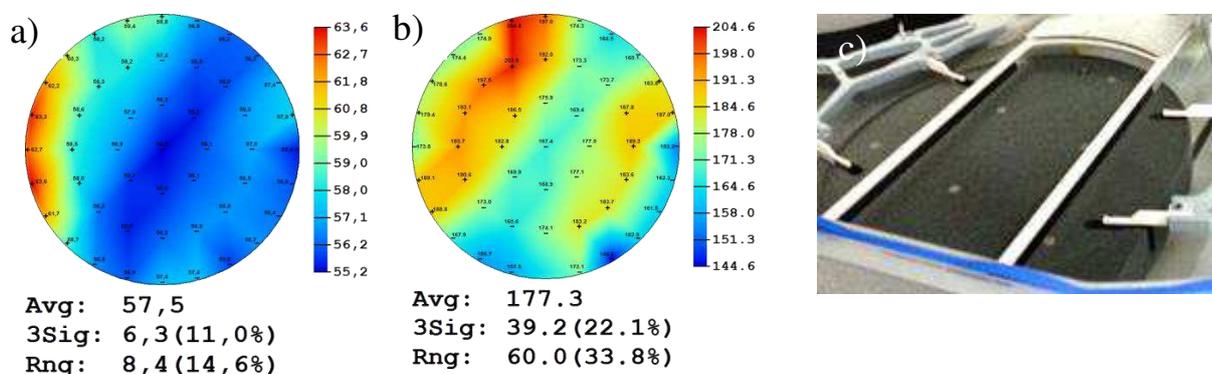


FIGURE 27. Cartographies de l'épaisseur de résine consommée pendant le procédé avec a) la chimie N_2H_2 et b) O_2/N_2 et c) photo du plateau sur lequel repose le substrat pendant le procédé

Ces différences de vitesse d'attaque de la résine non modifiée en fonction de la chimie utilisée, laissent présager des mécanismes d'attaque de la résine différents.

II.A.3. Effet du plasma sur la résine non implantée

Afin de déterminer plus précisément les modifications qui sont induites dans la résine par le traitement plasma, une analyse IR par la technique ATR a été menée avec les deux chimies les plus communes N_2H_2 et O_2/N_2 . On retrouve principalement les changements observés sous l'effet de la température dans la résine. Cependant, une différence entre les deux chimies est vue au niveau des liaisons $=C-O-C$: un décalage du pic vers les nombres d'onde plus faibles est observé pour O_2/N_2 . Cela peut traduire un mécanisme de dégradation des liaisons C-O différent pour cette chimie. Les liaisons $C=O$ sont également impactées par le traitement plasma (FIGURE 28). En effet, le pic principal pour la résine non modifiée se situe autour de 1690 cm^{-1} ce qui correspond à des liaisons $C=O$ proches d'un cycle carboné. Pour la chimie N_2H_2 , ce pic est toujours présent ainsi qu'une contribution plus importante à 1710 cm^{-1} attribuable à un groupement cétone. Par contre pour O_2/N_2 , le pic est décalé vers des valeurs proches des liaisons $C=O$ retrouvées dans les fonctions ester (1715 cm^{-1}). Ce groupe contient plus d'atomes d'oxygène, il n'est donc pas étonnant de le retrouver avec les chimies oxydantes.

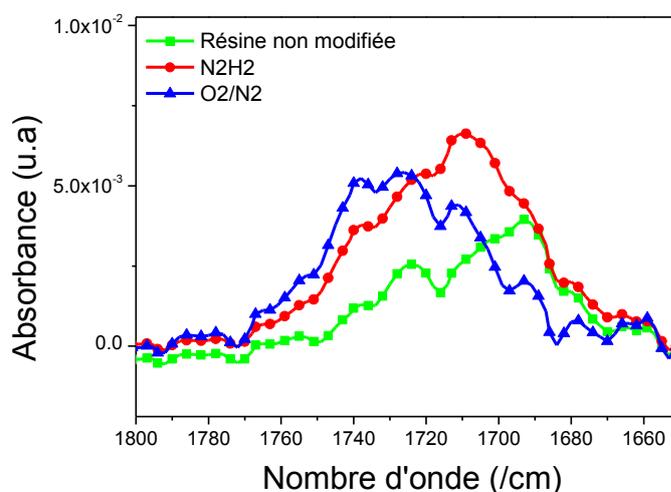


FIGURE 28. Comparaison entre les spectres ATR de la résine non modifiée (vert) et modifiée par la chimie O_2/N_2 (bleu) ou N_2H_2 (rouge)

Ces premiers résultats obtenus sur une résine non implantée ayant subi le procédé plasma de retrait permettent déjà de voir des différences entre les chimies. Les vitesses de retrait de la résine par les chimies oxydantes sont bien plus élevées que pour les chimies à base d'hydrogène. Elles ont également tendance à modifier la structure de la résine de façon plus importante surtout au niveau des liaisons entre le carbone et l'oxygène.

II.B. Retrait par voie sèche de la résine implantée

II.B.1. Effet des chimies sur la croûte

Les caractérisations utilisées sur la résine non implantée n'ont pas pu être appliquées sur la résine implantée, notamment les mesures d'épaisseur par ellipsométrie pour déterminer les épaisseurs consommées. De même à cause de la faible épaisseur de la croûte obtenue avec les conditions d'implantation étudiées, il n'a pas été possible d'analyser correctement par ATR les modifications induites par le plasma à la surface de la croûte. Cependant, le système de détection de fin d'attaque présent sur l'équipement et présenté dans le chapitre 2 permet de suivre le processus de consommation de la résine grâce au suivi de la raie OH à 310 nm pour la chimie O₂/N₂ et la raie CN à 387 nm pour N₂H₂. Un exemple est présenté sur la *FIGURE 29*. Grâce aux signaux transmis, la durée de plasma nécessaire au retrait de la résine implantée est déterminée (*TABLEAU 7*).

TABLEAU 7. Temps de plasma nécessaire pour retirer complètement la résine implantée en fonction des conditions d'implantation. Données tirées des signaux de détection de fin d'attaque

Chimie	Résine non implantée	Résine implantée P 4 keV 1,5E15 at/cm ²
N ₂ H ₂	46 s	51 s
O ₂ /N ₂	13 s	17 s

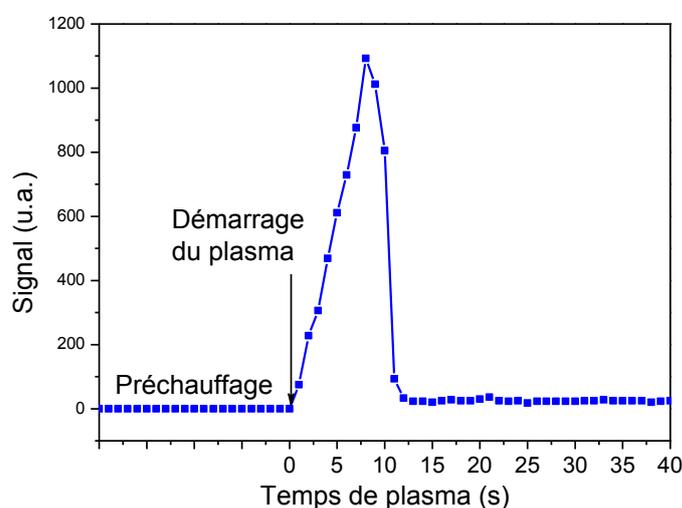


FIGURE 29. Exemple de signal de détection de fin d'attaque obtenu avec la chimie O₂/N₂ sur une plaque entièrement recouverte de résine non implantée

Ces résultats permettent de confirmer les conclusions issues des mesures par ellipsométrie du paragraphe précédent à savoir que le retrait de la résine non implantée avec la chimie O₂/N₂ est beaucoup plus rapide qu'avec la chimie N₂H₂. En effet, les vitesses de retrait calculées sont de 13 nm/s et 3,7 nm/s pour O₂/N₂ et N₂H₂ respectivement.

Cette différence de vitesse de retrait se répercute donc sur la vitesse de retrait d'un film de résine implantée. Pour les deux chimies, le temps nécessaire pour graver la résine implantée est plus long malgré le fait que l'épaisseur de ce film implanté soit plus fin (voir I.A.1). Cela s'explique par la présence de la croûte à la surface de la résine mise en évidence au début de ce chapitre qui est plus difficile à retirer que la résine non modifiée. Grâce aux mesures d'épaisseur de la croûte mesurée par MET, les vitesses de retrait de la croûte ont pu être déterminées : 1,4 nm/s pour O₂/N₂ et 0,75 nm/s pour N₂H₂. La chimie O₂/N₂ est donc deux fois plus rapide pour retirer la croûte.

II.B.2. Effet des chimies sur des motifs de résine implantée

Grâce aux signaux de détection de fin d'attaque, il est également possible de déterminer la durée de plasma nécessaire au retrait de la résine implantée sur des plaques avec motifs (TABLEAU 8). Ces plaques contiennent donc des zones protégées par la résine et des zones ouvertes où le substrat est découvert. Contrairement aux plaques entièrement recouvertes, l'attaque de la résine par les espèces réactives présentes dans le plasma peut donc également se faire par les flancs des motifs de résine.

Pour tous les paramètres d'implantation étudiés ici, la vitesse de retrait avec la chimie O₂/N₂ est beaucoup plus importante qu'avec N₂H₂ (environ un facteur 3) ce qui est en adéquation avec les vitesses de retrait mesurées sur résine non implantée. De plus, quelle que soit la chimie utilisée, le temps de plasma est relativement constant en fonction des conditions d'implantation utilisées. En effet, les épaisseurs implantées sont relativement similaires ainsi que les modifications de la résine induites par l'implantation.

TABLEAU 8. Temps de plasma nécessaire pour retirer complètement la résine implantée en fonction des conditions d'implantation. Données tirées des signaux de détection de fin d'attaque

Chimie	Conditions d'implantation de la résine				
	Résine non implantée	As 4 keV 2E15 at/cm ²	As 9 keV 2E15 at/cm ²	P 4 keV 1,5E15 at/cm ²	P 9 keV 1,5E15 at/cm ²
N ₂ H ₂	36 s	40 s	40 s	33 s	38 s
O ₂ /N ₂	-	14 s	15 s	16 s	17 s

La seconde méthode utilisée pour suivre le procédé de retrait de la résine est d'effectuer des observations en coupe. Ceci n'a été possible qu'avec la chimie N₂H₂ (FIGURE 30) car la chimie O₂/N₂ attaque trop rapidement la résine pour observer une quelconque évolution. Les images de la FIGURE 30 permettent donc de voir que pendant les 5 premières secondes de plasma, la croûte n'est pas attaquée et garde la même épaisseur. Par contre, on observe le fluage de la résine non modifiée qui se situe en dessous de la croûte. En effet, la largeur du motif de résine augmente de 70 nm tandis que sa hauteur perd 70 nm. L'effet observé sur les flancs des

motifs de résine est dû au fait que l'implantation est réalisée par des faisceaux d'ions à incidence normale qui ne modifie que le sommet des motifs et pas les flancs. Des analyses chimiques EDX effectuées sur un motif de résine juste après l'implantation ont permis de vérifier que les bords de motif ne sont pas implantés et que la résine n'y est pas modifiée (FIGURE 31). L'image obtenue à 15 s montre ensuite que la résine est presque entièrement retirée et il n'est plus possible de dissocier la croûte de la résine non modifiée.

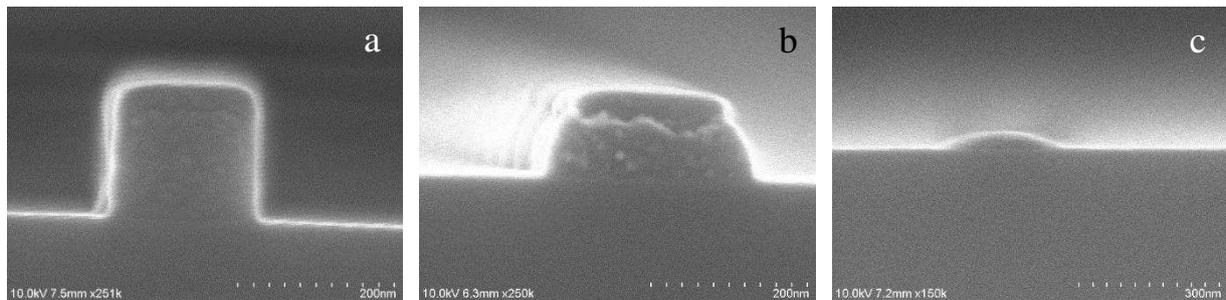


FIGURE 30. Vues en coupe de l'évolution d'un motif de résine implanté avec la séquence NSD en fonction du temps de plasma N_2H_2 : a) au début du procédé b) après 5 s de plasma c) après 15 s

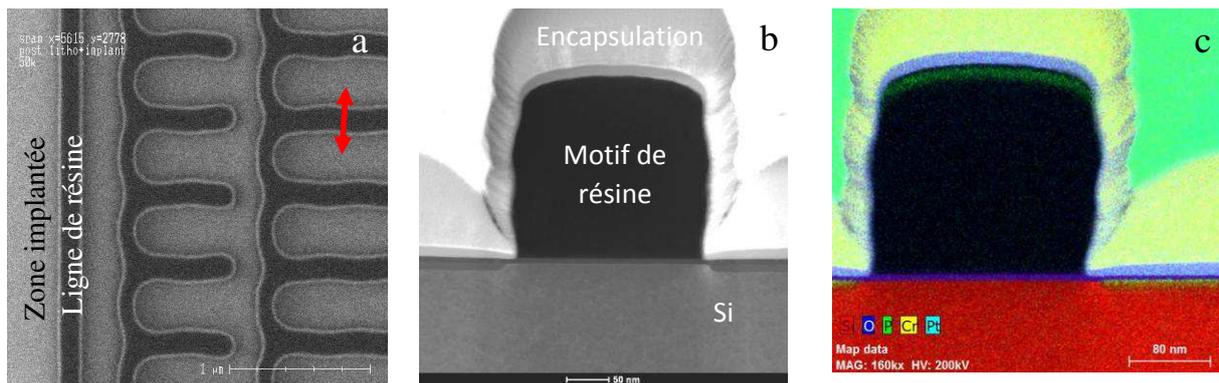


FIGURE 31. Vue en coupe (MEB) et analyse chimique (EDX) d'un motif de résine après une implantation de phosphore ($4 \text{ keV } 1,5E15 \text{ at/cm}^2$)

Cette section a permis l'évaluation des différentes chimies de retrait de la résine en regardant notamment leur vitesse d'attaque de la résine non modifiée et implantée avec différentes conditions. Ces données sont importantes pour le développement de nouveaux procédés de retrait de résine implantée tout comme la consommation en substrat qui fait l'objet de la section suivante.

II.C. Consommation du substrat pendant le procédé de retrait de la résine

Un autre point qui doit être étudié dans l'évaluation de nouvelles chimies est la consommation des matériaux qui sont en contact avec le plasma pendant le procédé de retrait à savoir l'oxyde écran quand il y en a un et le matériau épitaxié. Dans cette étude, les matériaux

choisis sont ceux utilisés dans les technologies CMOS avancées de type 14 nm (FIGURE 32). Dans ces technologies, les zones épitaxiées (ici du SiGe dopé par du bore) sont soumises au plasma et c'est pourquoi dans certains cas, un oxyde écran déposé par PECVD est utilisé afin de limiter sa consommation pendant le retrait plasma de la résine. Cependant, cet oxyde doit ensuite être retiré par un nettoyage humide ce qui va finalement également entraîner une consommation du substrat.

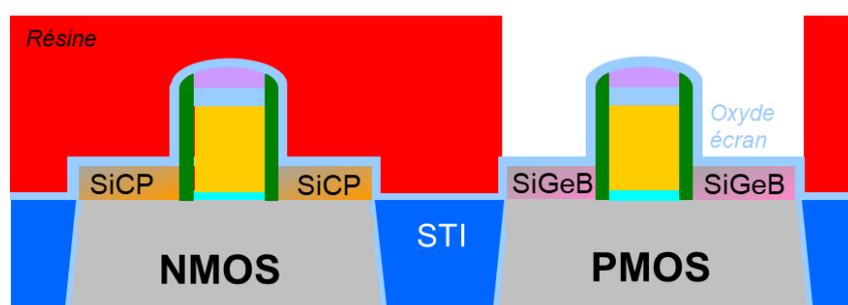


FIGURE 32. Exemple d'intégration pour les technologies avancées de type CMOS 14 nm

Dans cette étude, les consommations des chimies de retrait ont donc été évaluées par ellipsométrie sur deux matériaux déposés sur tout le substrat :

- du SiGe épitaxié dopé avec du bore d'épaisseur 15 nm
- un oxyde déposé par PECVD de 30 nm qui joue le rôle d'écran pour protéger le SiGeB. Cet oxyde écran n'est pas utilisé systématiquement pour protéger les substrats.

Pour estimer la consommation en oxyde écran, un modèle simple à une couche a été utilisé. Par contre, pour le SiGeB un modèle plus complexe à deux couches comprenant une couche d'oxyde à la surface et une couche de SiGeB a été mis en place. En effet, la consommation en SiGeB peut être due à deux phénomènes qu'il faut différencier : la gravure chimique du matériau par la chimie du plasma et l'oxydation.

Les effets des différentes chimies ont été évalués sur le SiGeB dans un premier temps sans oxyde écran. Les variations d'épaisseur ont été mesurées avec un temps de plasma de 60 s par station pour obtenir des différences significatives. La gravure du SiGeB par la chimie de retrait est présentée sur la FIGURE 33.a et l'oxydation de la surface sur la FIGURE 33.b. Avec l'utilisation des chimies oxydantes, ces deux phénomènes sont liés : la consommation de SiGeB se fait principalement par oxydation et la formation d'un oxyde de 4 nm entraîne une consommation d'un nm de SiGeB. Par contre pour les chimies réductrices, une consommation chimique du SiGeB a lieu ainsi qu'une oxydation pendant la remise à l'air.

Finalement, la chimie N_2H_2 s'avère être la plus intéressante car elle présente la consommation la plus faible et la meilleure uniformité sur la plaque. Les autres chimies réductrices présentent les consommations et les uniformités les moins bonnes sur toutes les chimies étudiées. Il faut aussi remarquer que la chimie N_2O présente de bons résultats avec une consommation de SiGeB et une oxydation plus faible qu'avec la chimie classique O_2/N_2 .

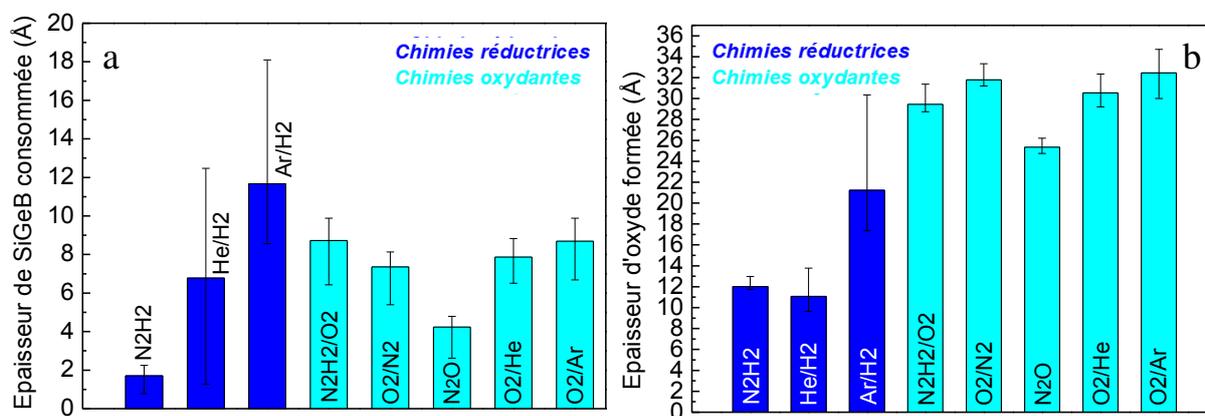


FIGURE 33. Epaisseur de SiGeB consommée par le procédé de retrait résine et épaisseur d'oxyde formée à la surface en fonction de la chimie utilisée

L'effet du nettoyage humide à base de SC1 et HCl qui suit le retrait par voie sèche de la résine dans ce cas (FIGURE 32) a aussi été étudié. Le SiGeB en lui-même n'est que très peu impacté par ce nettoyage humide avec une variation épaisseur mesurée inférieure à 2Å ce qui n'est pas significatif. Par contre, des variations au niveau de l'oxyde présent à la surface du SiGeB sont enregistrées (TABLEAU 9). Cette consommation de l'oxyde est plus importante lorsque la couche d'oxyde formée par le retrait plasma est plus épaisse, donc avec les chimies oxydantes. Finalement, la séquence de retrait de la résine (qui comprend le retrait par plasma suivi par le nettoyage humide) mène principalement à une oxydation de la surface du SiGeB de 1 à 2 nm et à une perte de SiGeB de 1nm maximum pour les chimies oxydantes.

TABLEAU 9. Evolution de l'épaisseur d'oxyde (en Å) présente à la surface du SiGeB après le retrait plasma de la résine et après le nettoyage humide

Chimie	Après le dépôt	Après le retrait plasma	Après le nettoyage humide
N_2H_2	10,3	22,7	20,6
He/H_2	10,4	21,5	22,0
Ar/H_2	10,7	31,9	32,2
O_2/N_2	10,3	42,1	29,4
O_2/He	10,6	41,1	30,3
O_2/Ar	10,5	42,9	32,0
N_2O	10,4	35,8	24,1
N_2H_2/O_2	10,6	40,0	27,8

Les mesures par ellipsométrie ont également permis d'aller plus loin dans la compréhension de l'interaction entre le plasma et le SiGeB. En effet, pour chaque mesure effectuée, les coefficients optiques n et k ont pu être obtenus et comparés (TABLEAU 10). On peut alors remarquer qu'il n'y a pas d'effet significatif du plasma sur le coefficient n du SiGeB. Par contre, le coefficient k qui traduit le % de Ge dans la couche est impacté par le traitement plasma. Cette augmentation de la quantité de Ge est observée pour toutes les chimies sauf He/H₂ et Ar/H₂.

TABLEAU 10. Evolution des coefficients n et k du SiGeB après le retrait plasma

Chimie	Valeur de n		Valeur de k	
	Après l'épitaxie	Après le retrait plasma	Après l'épitaxie	Après le retrait plasma
N ₂ H ₂	5,3	5,4	36,1	37,9
He/H ₂	5,3	5,3	35,7	35,3
Ar/H ₂	5,3	5,3	35,8	33,7
O ₂ /N ₂	5,3	5,4	35,7	37,5
O ₂ /He	5,3	5,4	35,8	37,5
O ₂ /Ar	5,3	5,4	35,8	37,5
N ₂ O	5,3	5,4	35,7	37,5
N ₂ H ₂ /O ₂	5,3	5,4	35,8	37,4

Les valeurs de GOF des mesures épaisseurs ont été analysées pour tenter de trouver une explication à cette augmentation de Ge pendant le procédé de retrait de la résine. Ces valeurs ne varient que très peu (au maximum de 0,04) entre les mesures avant et après le procédé. Ces petites variations ne sont pas assez importantes pour conclure à la formation d'un gradient de Ge dans la couche de SiGeB. L'explication proposée ici est que c'est le silicium qui va s'oxyder avec le traitement plasma en formant du SiO₂ tandis que le germanium est isolé dans la couche de SiGeB. Ceci justifie l'augmentation de Ge dans la couche épitaxiée. De plus, le procédé de nettoyage humide n'a pas d'impact sur les coefficients n et k malgré la consommation de l'oxyde en surface pendant cette étape ce qui prouve qu'il n'y a pas ou très peu de Ge dans cette couche oxydée.

De la même façon que pour SiGeB, les consommations de l'oxyde écran par les différentes chimies ont été mesurées. Les pertes étant inférieures à 3 Å qui correspond à l'incertitude de mesure, on considérera que les chimies étudiées ne consomment pas d'oxyde écran.

Conclusion

La caractérisation de la résine implantée a permis de comprendre les changements induits par l'implantation dans la structure de la résine et leurs répercussions sur les propriétés mécaniques de celle-ci. Les résultats ont permis notamment de mesurer l'épaisseur de la croûte constituée de résine réticulée enrichie en carbone et en dopants et avec une composition moindre en hydrogène et oxygène. La structure de la résine est également modifiée par la présence des dopants sous forme élémentaire ou oxydée qui forment des liaisons avec les atomes de carbone de la résine. Ces modifications mènent à des changements dans les propriétés de la résine en particulier une augmentation de sa densité et de sa dureté.

Ces résultats expérimentaux ont ensuite été comparés aux simulations réalisées avec le logiciel SRIM. Ces données simulées ont permis de confirmer que la dégradation de la résine est principalement due à un phénomène de réticulation.

Ces caractérisations permettent de mieux appréhender les difficultés liées au retrait de la résine implantée et de pouvoir proposer de nouveaux procédés. Dans ce sens, une évaluation de plusieurs chimies pouvant être utilisées a débuté dans ce chapitre avec la comparaison des vitesses de retrait et de la consommation en substrat. Ces premiers résultats montrent que les chimies à base d'oxygène enlèvent plus rapidement la résine et la croûte mais oxydent fortement les matériaux. Au contraire, les chimies réductrices sont plus lentes pour retirer la résine et consomment chimiquement le SiGeB sauf pour la chimie N_2H_2 qui présente la plus faible consommation. Cela signifie que dans le cas où un oxyde écran est présent pour protéger les substrats, les chimies oxydantes sont intéressantes mais en son absence il faut préférer la chimie N_2H_2 .

Références utilisées dans le chapitre 3

- [1] D. Tsvetanova *et al.*, "Degradation of 248 nm deep UV photoresist by ion implantation," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 8, pp. H785–H794, 2011.
- [2] D. Tsvetanova *et al.*, "Characterization of 248nm Deep Ultraviolet (DUV) Photoresist after Ion Implantation," *ECS Trans.*, vol. 25, no. 5, pp. 187–194, 2009.
- [3] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. 6, pp. 1564–1583, 1992.
- [4] J.-L. Loubet, J. M. Georges, and G. Meille, "Vickers indentation curves of elastoplastic materials," pp. 72–89, 1985.
- [5] M. N. Kawaguchi, J. S. Papanu, B. Su, M. Castle, and A. Al-Bayati, "Surface characterization of ion-enhanced implanted photoresist removal," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 24, no. 2, pp. 657–663, 2006.
- [6] A. Franquet *et al.*, "ToF–SIMS and XPS study of ion implanted 248 nm deep ultraviolet (DUV) photoresist," *Microelectron. Eng.*, vol. 88, no. 5, pp. 677–679, May 2011.
- [7] J. Coates, "Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach," in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R. A. Meyers, Ed. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [8] J. F. Moulder and J. Chastain, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [9] H. Dong and T. Bell, "State-of-the-art overview: ion beam surface modification of polymers towards improving tribological properties," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 111, no. 1, pp. 29 – 40, 1999.
- [10] E. H. Lee, "Ion-beam modification of polymeric materials – fundamental principles and applications," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 151, no. 1–4, pp. 29 – 41, 1999.
- [11] L. K. Mansur, G. R. Rao, and E. H. Lee, "Hardness Enhancement and Crosslinking Mechanisms in Polystyrene Irradiated with High Energy Ion-Beams," in *Materials Science Applications of Ion Beam Techniques*, 1997, vol. 248, pp. 135–146.

Chapitre 4

Efficacité du retrait de résine implantée par plasma et caractérisation des résidus

<i>I. Observation des résidus après le retrait de la résine par plasma et le nettoyage humide</i>	<i>105</i>
I.A. Comparaison de l'efficacité des chimies classiques : N_2H_2 et O_2/N_2	105
I.B. Influence des autres chimies plasma sur les résidus	109
I.C. Origine des résidus	112
I.D. Influence des temps d'attente sur les résidus	113
I.E. Observation des résidus avec une autre résine	115
<i>II. Mécanisme de formation des résidus noirs</i>	<i>117</i>
II.A. Caractérisation des résidus « gouttes noires »	117
II.B. Mécanisme de formation des résidus noirs	121
<i>III. Mécanisme de formation des résidus filiformes</i>	<i>123</i>
III.A. Caractérisation des résidus filiformes	123
III.B. Mécanisme de formation des résidus filiformes	127
<i>Conclusion et perspectives</i>	<i>130</i>
<i>Références utilisées dans le chapitre 4</i>	<i>131</i>

Comme évoqué dans les chapitres précédents, le retrait par plasma de la résine implantée est un procédé qui devient de plus en plus critique à cause de l'augmentation des doses d'implantation utilisées. Les principaux défis de ce procédé ont été présentés dans le chapitre d'introduction et détaillés dans le chapitre 3. L'évaluation des vitesses de retrait de la résine et des consommations d'oxyde et de SiGe dopé bore en fonction des différentes chimies a été présentée dans le chapitre 3. Un autre point important pour l'étude des procédés de retrait d'une résine implantée est d'évaluer son efficacité en observant les résidus restants à la surface de la plaque. Ce 4^{ème} chapitre se concentre donc sur l'analyse et la caractérisation des résidus observés après le retrait d'une résine implantée par différentes chimies. Le parallèle sera également fait avec les résultats obtenus dans le cas d'une seconde résine plus épaisse utilisée en photonique pour des implantations de phosphore avec des énergies plus importantes (80keV).

I. Observation des résidus après le retrait de la résine par plasma et le nettoyage humide

I.A. Comparaison de l'efficacité des chimies classiques : N_2H_2 et O_2/N_2

Dans un premier temps, l'efficacité du procédé de retrait plasma a été évalué sur les chimies oxydante (O_2/N_2) et réductrice (N_2H_2) habituellement utilisées pour le retrait de résines implantées. La comparaison est menée en parallèle pour une implantation phosphore et arsenic à 4 et 9 keV ainsi que pour la séquence d'implantation complète utilisée pour la formation des source et drain des transistors N (appelée « NSD »). Pour rappel, cette séquence est composée de 3 étapes : P 4 keV $1,5E15$ at/cm² suivi de As 9 keV $2E15$ at/cm² et enfin P 3 keV $1,5E15$ at/cm². Dans cette première partie, le substrat silicium est recouvert par un oxyde thermique de 55Å.

Les résultats obtenus avec la chimie N_2H_2 sont présentés sur la *FIGURE 1*. On remarque que la chimie N_2H_2 est très efficace pour retirer la résine implantée avec de l'arsenic et ce quelle que soit l'énergie d'implantation utilisée (4 ou 9 keV) car aucun résidu n'est visible. Cependant, lorsque le phosphore est utilisé, des petits résidus noirs en forme de gouttes sont observés dans les zones implantées et non implantées. Ces résidus seront analysés dans la section suivante.

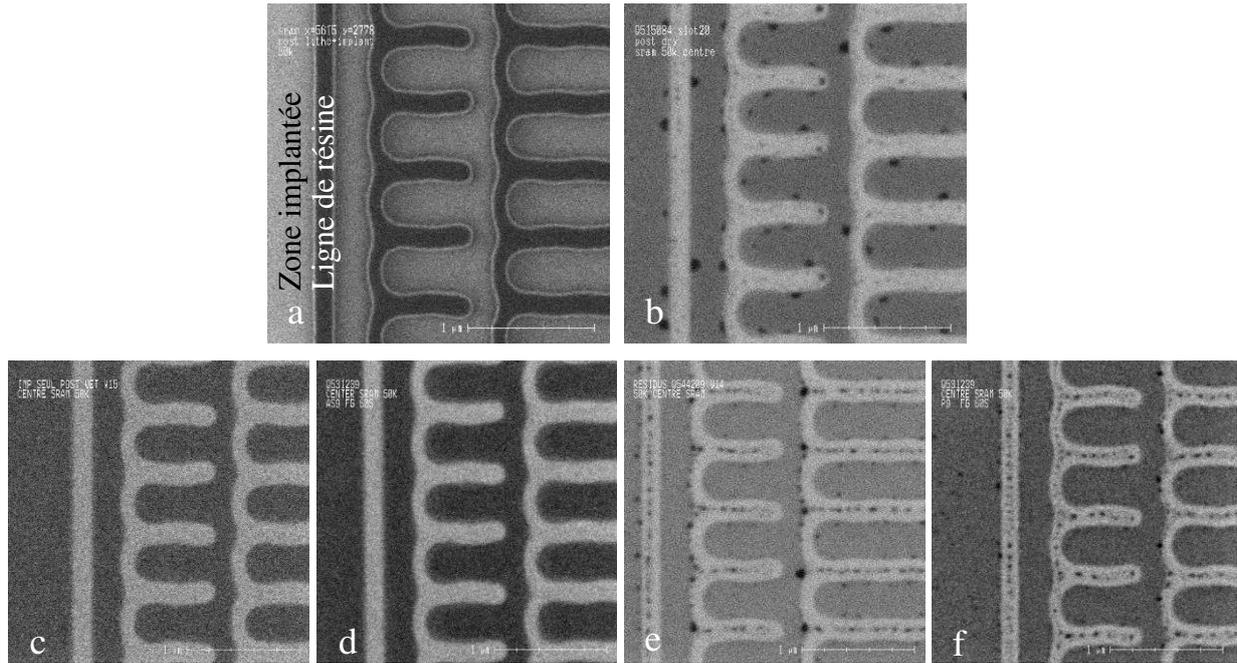


FIGURE 1. Observations au MEB-CD (vue de dessus) après a) l'étape de lithographie ou après le procédé de retrait par un plasma N_2H_2 d'une résine implantée avec b) la séquence d'implantation NSD c) As 4 keV $2E15$ at/cm² d) As 9 keV $2E15$ at/cm² e) P 4 keV $1,5E15$ at/cm² et f) P 9 keV $1,5E15$ at/cm²

Le procédé de retrait plasma étant communément suivi d'une étape de nettoyage par voie humide, les observations ont été également réalisées après cette seconde étape afin d'évaluer l'efficacité de la séquence entière (FIGURE 2). Les résultats montrent que les résidus noirs sont complètement retirés par un nettoyage SPM-SC1 (13 s de SPM 5:1 à 80°C et 40 s de SC1 1:2:80 à 65°C) que ce soit avec l'implantation NSD ou uniquement phosphore.

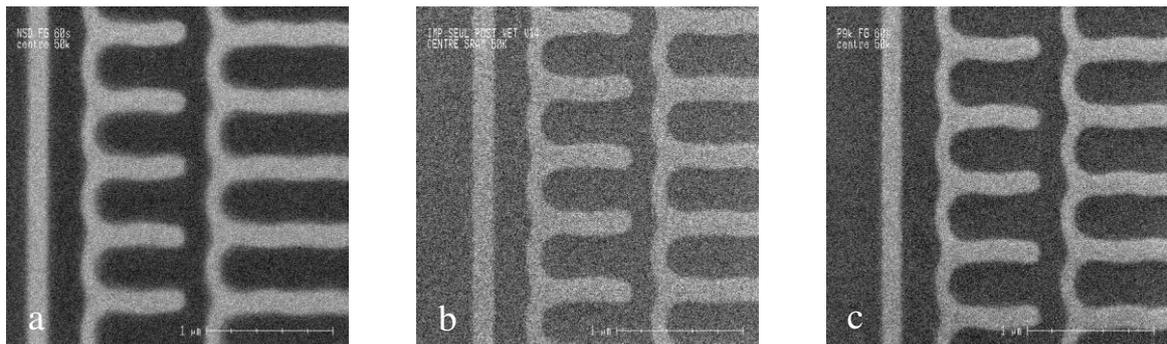


FIGURE 2. Observations au MEB-CD (vue de dessus) après l'étape de nettoyage humide (SPM-SC1) avec une implantation a) NSD b) P 4 keV c) P 9 keV

Le second type de chimie communément utilisé regroupe les chimies à base d'oxygène dont la principale est O_2/N_2 . Dans ce cas, on retrouve également les résidus noirs en forme de gouttes observés avec N_2H_2 mais cette fois avec les deux types de dopants (arsenic et

phosphore) (*FIGURE 3*). Un deuxième type de résidus ressemblant à des fils apparaît également sur les zones non implantées précédemment protégées par la résine.

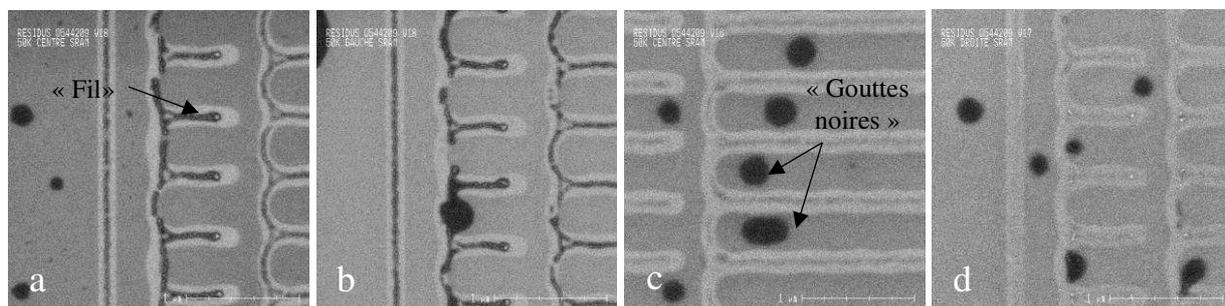


FIGURE 3. Observations au MEB-CD (vue de dessus) après l'étape de retrait par un plasma O_2/N_2 avec l'implantation a) As 4 keV b) As 9 keV c) P 4 keV d) P 9 keV

Les résidus obtenus dans le cas de la *FIGURE 3.c* ont été observés plus précisément par une vue MEB en coupe (*FIGURE 4*). La vue en coupe de ces résidus a permis de confirmer leur morphologie : il s'agit bien de résidus et non de trous dans le substrat provoqués par le traitement plasma. En effet, la *FIGURE 4* montre clairement que le résidu est de forme ronde et qu'il est bien posé sur le substrat.

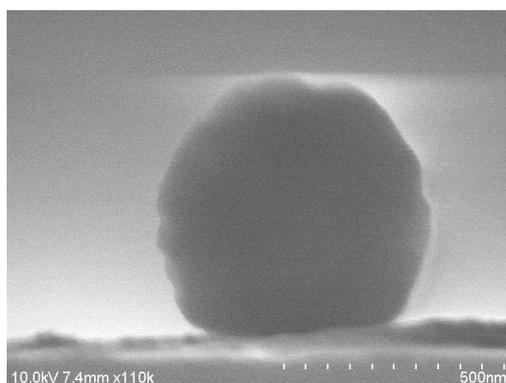


FIGURE 4. Observations au MEB (vue en coupe) d'un résidu noir obtenu après l'étape de retrait résine par la chimie O_2/N_2

Cette observation a été confirmée par une analyse de topologie par AFM (*FIGURE 5.a*) qui est une technique couramment utilisée pour la détection des résidus après le retrait d'une résine implantée [1]. Les résidus noirs ont pu être observés à partir du profil tracé sur la *FIGURE 5.b* où l'on voit notamment que le diamètre de ces résidus peut atteindre 120 nm. Dans cette même analyse effectuée après un retrait O_2/N_2 sur une résine implantée avec du phosphore, les résidus filiformes observés sur les zones non implantées ont également été détectés (*FIGURE 5.c*). Ces résidus sont très réguliers avec une hauteur faible ($< 4\text{nm}$) et suivent les motifs de résines présents avant le retrait. Le même genre de résidus a été observé dans la littérature et une hauteur de 3 nm avait été trouvée [2].

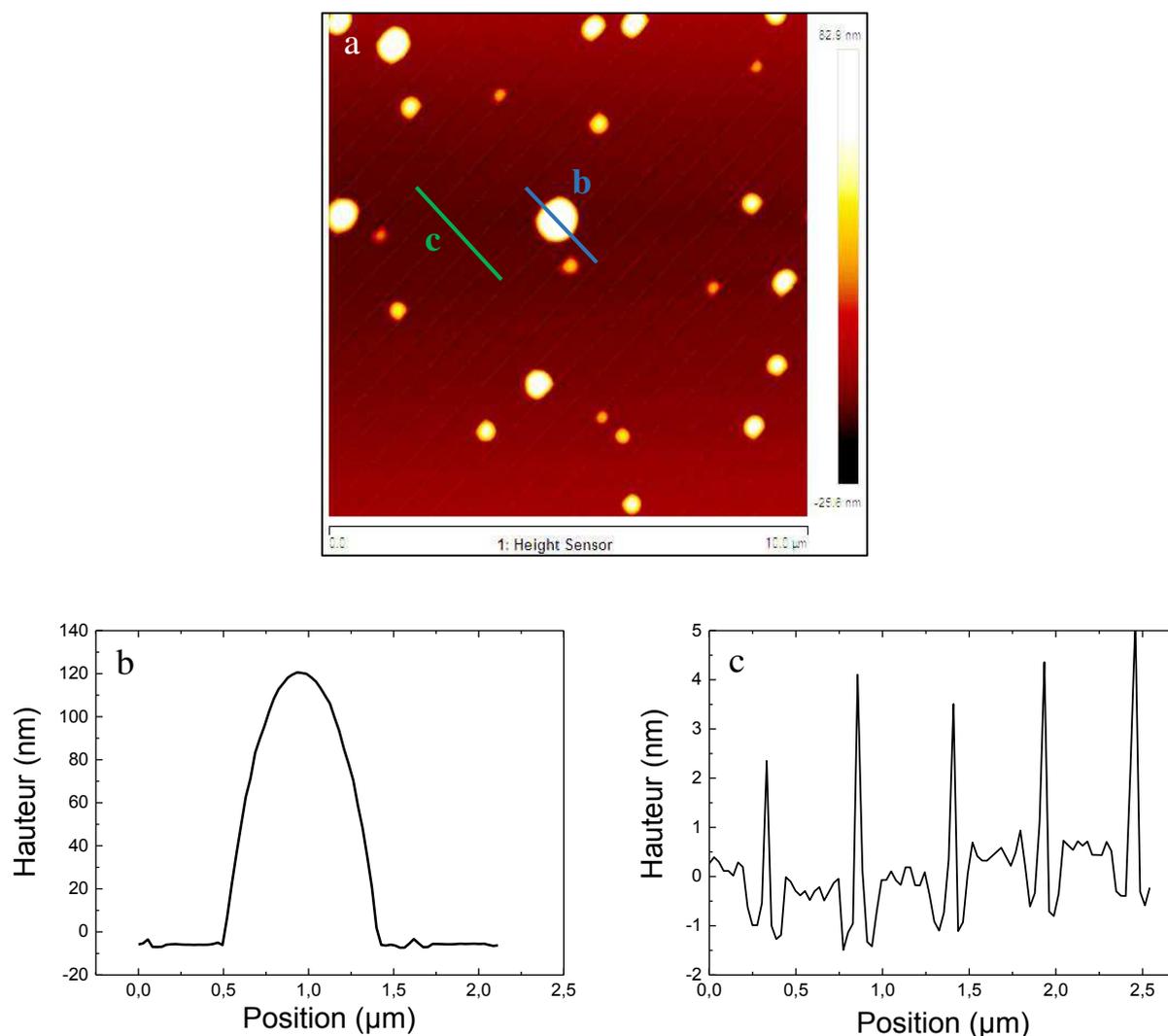


FIGURE 5. Analyse AFM après l'étape de retrait de la résine implantée ($P 4 \text{ keV } 1,5E15 \text{ at/cm}^2$) par la chimie O_2/N_2 a) représentation 2D de la surface analysée b) topologie de la plaque au niveau du résidu noir (ligne bleue) c) topologie de la plaque au niveau des résidus blancs (ligne verte)

La FIGURE 6 présente l'état du substrat après le nettoyage humide. On peut observer que les gouttes noires ont été enlevées de la même façon qu'après la chimie N_2H_2 . Cependant, les résidus filiformes sont toujours présents sur les zones non implantées.

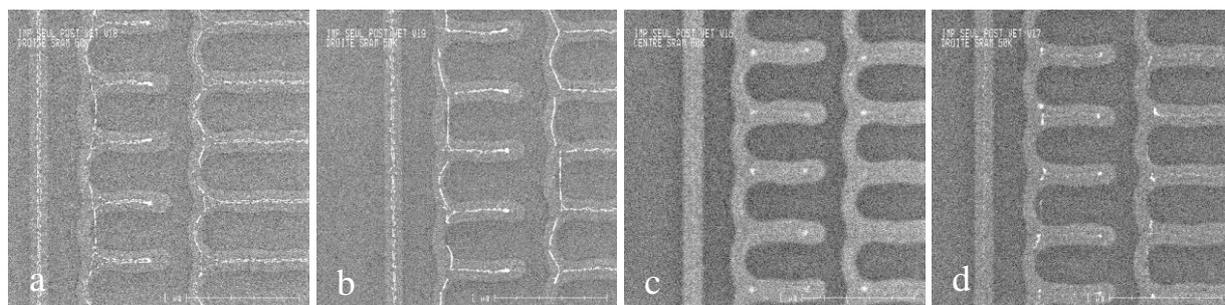


FIGURE 6. Observations au MEB-CD (vue de dessus) après le retrait par plasma et l'étape de nettoyage effectués sur une résine implantée avec a) As 4 keV b) As 9 keV c) P 4 keV d) P 9 keV

Finale­ment, la comparaison entre les deux chimies usuelles de retrait par plasma a montré que N_2H_2 (3% en H_2) est plus efficace que la chimie O_2/N_2 (95% d' O_2) pour enlever la résine sans laisser de résidus à la surface du wafer. En effet, même si des résidus « gouttes noires » sont présents après le procédé de retrait par plasma d'une résine implantée avec du phosphore, la surface est complètement propre après le nettoyage humide qui suit. Par contre, des résidus filiformes sont toujours présents sur les zones non implantées après ce nettoyage lorsque la chimie O_2/N_2 est utilisée. Pour rappel, la chimie N_2H_2 s'avère également la meilleure si on considère la consommation du substrat SiGeB présentée au chapitre 3.

Cependant, après plusieurs procédés utilisant cette chimie, un nouveau type de défauts appelés « blisters » est créé à la surface du substrat ce qui oblige à envisager des solutions alternatives comme l'utilisation de nouvelles chimies plasma. L'étude de ce nouveau type de défec­tivité sera présentée dans le chapitre 6.

1.B. Influence des autres chimies plasma sur les résidus

D'autres chimies ont donc été évaluées dans le but de trouver un procédé alternatif ayant au moins la même efficacité que N_2H_2 en termes de retrait des résidus. Les mêmes chimies oxydantes ou réductrices que celles utilisées dans le chapitre précédent ont donc été testées sur une résine implantée avec du phosphore à une énergie de 4keV.

Chimies réductrices

Les chimies réductrices envisagées dans lesquelles l'azote a été remplacé par de l'Ar ou de l'He ont montré des résultats différents de ceux observés avec N_2H_2 (FIGURE 7). En effet, les petites gouttes noires ne sont plus observées mais des résidus filiformes sont présents comme ceux observés précédemment avec O_2/N_2 . Il apparaît également que les résidus sont moins nombreux avec la chimie He/ H_2 malgré le fait qu'elle contienne 3% d' H_2 contre 10 % pour Ar/ H_2 .

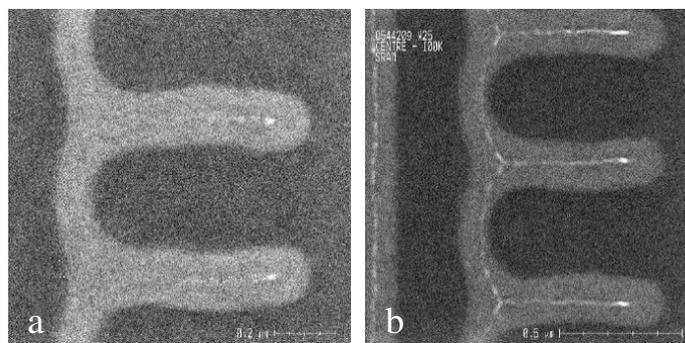


FIGURE 7. Observations au MEB-CD (vue de dessus) après l'étape de retrait plasma avec la chimie a) He/ H_2 b) Ar/ H_2

Chimies oxydantes

De leur côté, les chimies oxydantes dérivées O_2/He et O_2/Ar montrent des résultats similaires à la chimie classique O_2/N_2 . En effet, on retrouve les mêmes résidus filiformes dans les zones non implantées (FIGURE 8). En revanche, la chimie N_2O s'avère être très efficace contre ces résidus car la surface est complètement propre après le procédé de retrait par plasma. Il faut aussi noter que pour ces chimies, des résidus noirs sont observés au bord des plaques même s'ils sont retirés ensuite par le nettoyage humide.

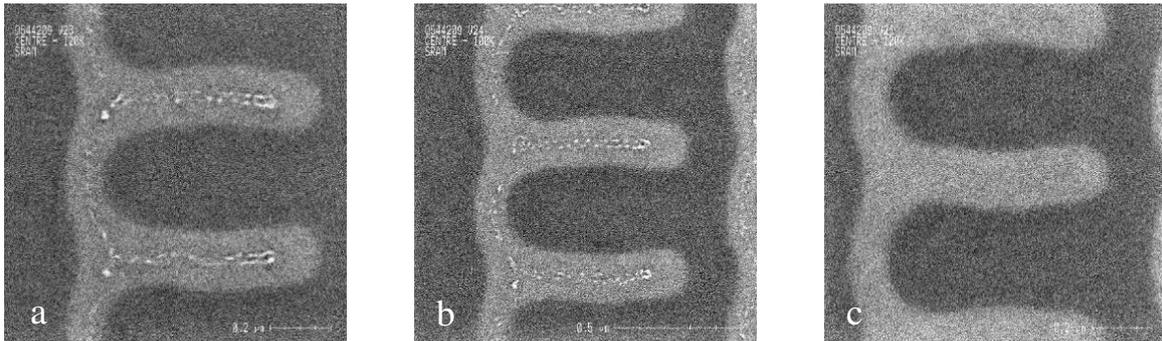


FIGURE 8. Observations au MEB-CD (vue de dessus) après l'étape de retrait par plasma avec la chimie a) O_2/He b) O_2/Ar et c) N_2O

Mélange de chimies oxydantes et réductrices

Il a été vu au chapitre 3 que l'ajout de 20% d'oxygène à un mélange N_2H_2 contenant 3% de H_2 permettait d'augmenter la vitesse de retrait de la résine. Un mélange a donc été envisagé afin d'augmenter l'efficacité de retrait des résidus.

Les résultats obtenus avec la chimie N_2H_2/O_2 sont présentés sur la FIGURE 9 et montrent que cette chimie est moins efficace que N_2H_2 seul malgré une vitesse de retrait plus élevée. En effet, les résultats obtenus se rapprochent de ceux obtenus pour la chimie O_2/N_2 car les résidus filiformes sont toujours présents même après le nettoyage humide.

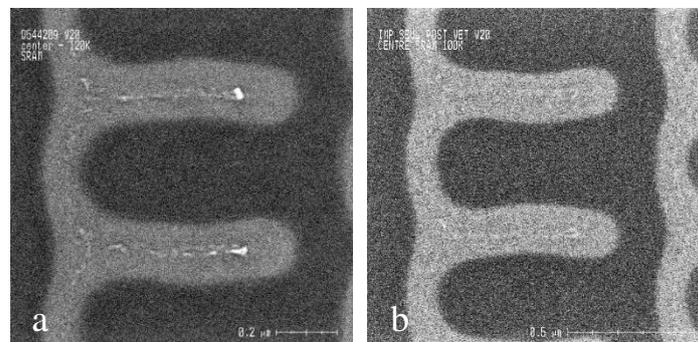


FIGURE 9. Observations au MEB-CD (vue de dessus) a) après l'étape de retrait plasma d'une résine implantée ($P 4 keV 1,5E15 at/cm^2$) avec la chimie N_2H_2/O_2 et b) après le nettoyage humide

Des observations ont également été effectuées avec la chimie CO₂ (1,5% en mélange avec H₂ et N₂H₂). Dans ce cas, les mêmes résidus en forme de gouttes noires que ceux obtenus avec O₂/N₂ par contre les résidus filiformes ne sont pas présents (FIGURE 10).

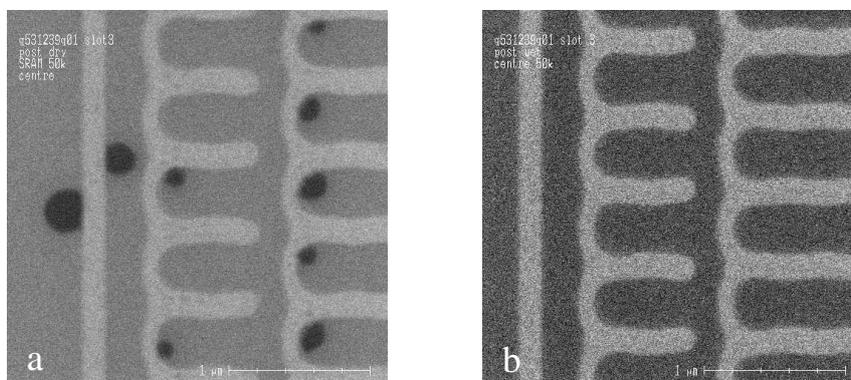


FIGURE 10. Observations au MEB-CD (vue de dessus) a) après l'étape de retrait résine d'une résine implantée (P 4keV 1,5E15at/cm²) avec la chimie N₂H₂/H₂/CO₂ et b) après le nettoyage humide qui suit

Finalement, en comparant les différents types de chimies étudiés (TABLEAU 1), il s'avère que N₂H₂ est la plus efficace si on considère les résidus restants après le retrait de la résine et le nettoyage humide mais également la consommation en SiGeB étudiée dans le chapitre précédent. Cependant, les chimies dérivées à base d'H₂ se trouvent être moins efficaces car des résidus filiformes sont toujours présents même après le nettoyage humide. De même, les chimies dérivées oxydantes ne donnent pas de meilleurs résultats que la chimie usuelle O₂/N₂. La chimie alternative N₂O a toutefois montré des résultats intéressants en termes de retrait des résidus et de vitesse de retrait de la résine même si l'oxydation du SiGeB se trouve être un peu élevée.

TABLEAU 1. Récapitulatif des résultats sur le retrait de la résine par plasma obtenus pour les chimies réductrices et oxydantes. Les vitesses de retrait et les consommations sont issues du chapitre 3

	Vitesse de retrait de la résine	Consommation en SiGeB	Défauts post retrait	Chimies dérivées
N ₂ H ₂	Basse	Peu de perte et d'oxydation	Résidus « gouttes noires » retirés par le nettoyage humide	Résidus filiformes observés pour He/H ₂ and Ar/H ₂
O ₂ /N ₂	Elevée	Forte consommation et oxydation	Résidus « gouttes noires » retirés par le nettoyage humide Résidus filiformes	O ₂ /Ar et O ₂ /He sont équivalentes à O ₂ /N ₂ Pas de résidus et consommation moindre avec N ₂ O

Lors de cette étude, deux types de résidus ont été observés:

- des résidus noirs sous forme de gouttes surtout présents avec les chimies oxydantes et de moindre taille avec N_2H_2
- des résidus filiformes présents sur les zones non implantées surtout présents avec les chimies oxydantes et les chimies réductrices dérivées

Seuls les résidus noirs sont retirés efficacement par le nettoyage humide (SPM-SC1) qui suit le retrait par plasma. Les deux types de résidus sont caractérisés et des mécanismes de formation sont proposés dans les parties II et III.

I.C. Origine des résidus

Afin de pouvoir déterminer la provenance de ces deux types de résidus (résine ou substrat), des expériences complémentaires ont été réalisées dans lesquelles le procédé de retrait plasma est effectué directement sur un substrat oxyde nu ou un substrat entièrement recouvert de résine.

Les résultats obtenus sur le substrat sans résine n'ont montré aucune trace de résidus, que ce soit les « gouttes noires » ou les résidus filiformes. Ceci prouve, que le substrat seul n'est pas la cause de leur formation.

La *FIGURE 11* présente les résultats obtenus sur un substrat entièrement recouvert de résine implantée avec du phosphore. Quelle que soit la chimie utilisée (N_2H_2 ou O_2/N_2), on retrouve bien les mêmes résidus en forme de « gouttes noires » que sur les plaques avec des motifs de résine. Les mêmes procédés de retrait ont été effectués sur des plaques de résine non implantée et aucun résidu n'a été observé. Seule la présence de résine implantée est donc nécessaire pour former les résidus noirs et il est possible de conclure qu'ils sont issus de la croûte. Par contre, les résidus filiformes sont également absents quel que soit le type de plaque utilisé (recouverte de résine ou d'oxyde). Le fait qu'ils soient observés uniquement sur une plaque avec des motifs de résine laisse penser que la présence simultanée de résine et de silicium est nécessaire à la formation de ces résidus.

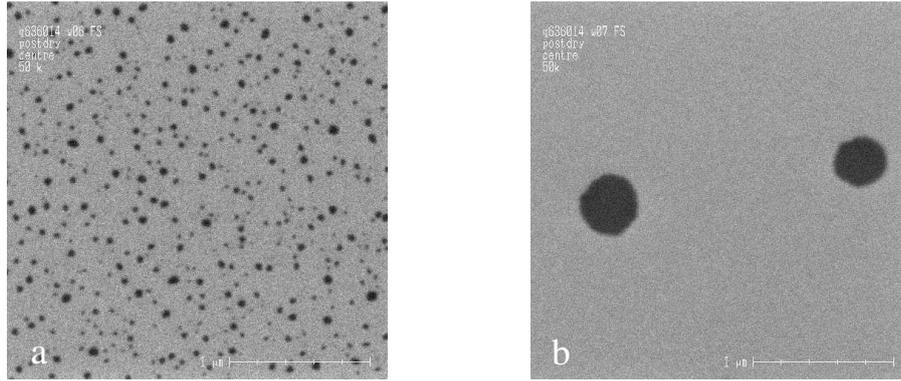


FIGURE 11. Observations au MEB-CD (vue de dessus) après l'étape de retrait par plasma effectuée sur un substrat entièrement recouvert de résine implantée (P 4 keV $1,5E15$ atomes/cm²) avec la chimie a) N_2H_2 et b) O_2/N_2

I.D. Influence des temps d'attente sur les résidus

Les phénomènes de vieillissement des matériaux sont bien connus et en particulier l'oxydation de la résine après sa remise à l'air et pendant le stockage [3] [4]. Il est donc intéressant d'étudier l'influence du temps d'attente sur les résidus. En effet, l'oxydation plus prononcée de la résine et en particulier de la couche implantée avant le retrait plasma peut modifier la façon dont la croûte est attaquée et donc impacter la formation des résidus.

Influence du temps d'attente entre l'implantation et le retrait de la résine

Les résidus ont été observés après le retrait de résine implantée ayant subi un temps de vieillissement variable entre l'étape d'implantation et le procédé de retrait plasma. Que ce soit avec la chimie N_2H_2 (FIGURE 12) ou O_2/N_2 (FIGURE 13), le temps d'attente n'a pas d'influence sur la formation et la taille des résidus observés. Ces observations montrent que la présence des gouttes noires n'est pas due à l'oxydation de la résine lors de sa remise à l'air après l'étape d'implantation.

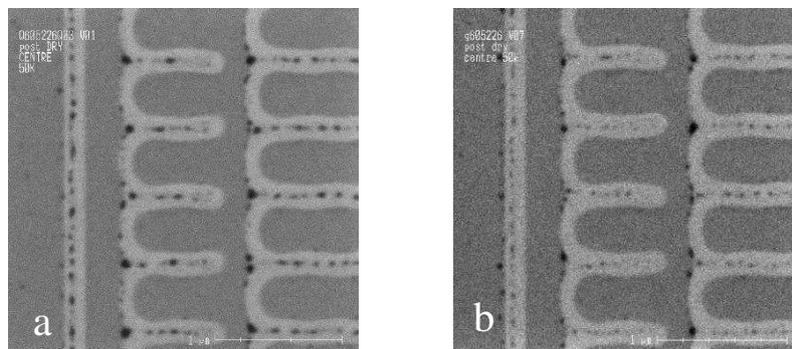


FIGURE 12. Observation des résidus après retrait (N_2H_2) de la résine implantée (P 4 keV $1,5E15$ atomes/cm²) ayant subi un temps de vieillissement après implantation de a) 0h b) 15j

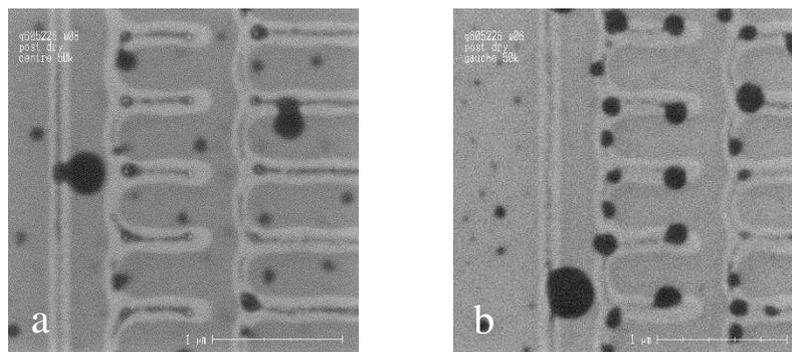


FIGURE 13. Observation des résidus après retrait (O_2/N_2) de la résine implantée (P 4 keV $1,5E15$ atomes/cm²) ayant subi un temps de vieillissement après implantation de a) 0h b) 15j

Evolution des résidus au contact de l'air ambiant

Suivant leur nature (hydrophile ou non), on peut s'attendre à une évolution des résidus en fonction du temps d'attente au contact de l'air ambiant entre leur formation pendant le procédé de retrait de la résine par plasma et le nettoyage humide qui suit [5].

L'évolution des deux types de résidus obtenus dans les différentes configurations d'implantation et suivant la chimie utilisée a été observée (FIGURE 14). Seuls les résidus filiformes, particulièrement visibles sur les FIGURE 14.e et FIGURE 14.f, n'évoluent pas avec le temps d'exposition à l'air ambiant avant le nettoyage humide. Au contraire, les résidus en forme de « gouttes noires » sont moins nombreux et plus gros après un temps d'attente de 45h. Ils semblent donc que ces résidus s'agrègent et s'oxydent au contact de l'air ambiant.

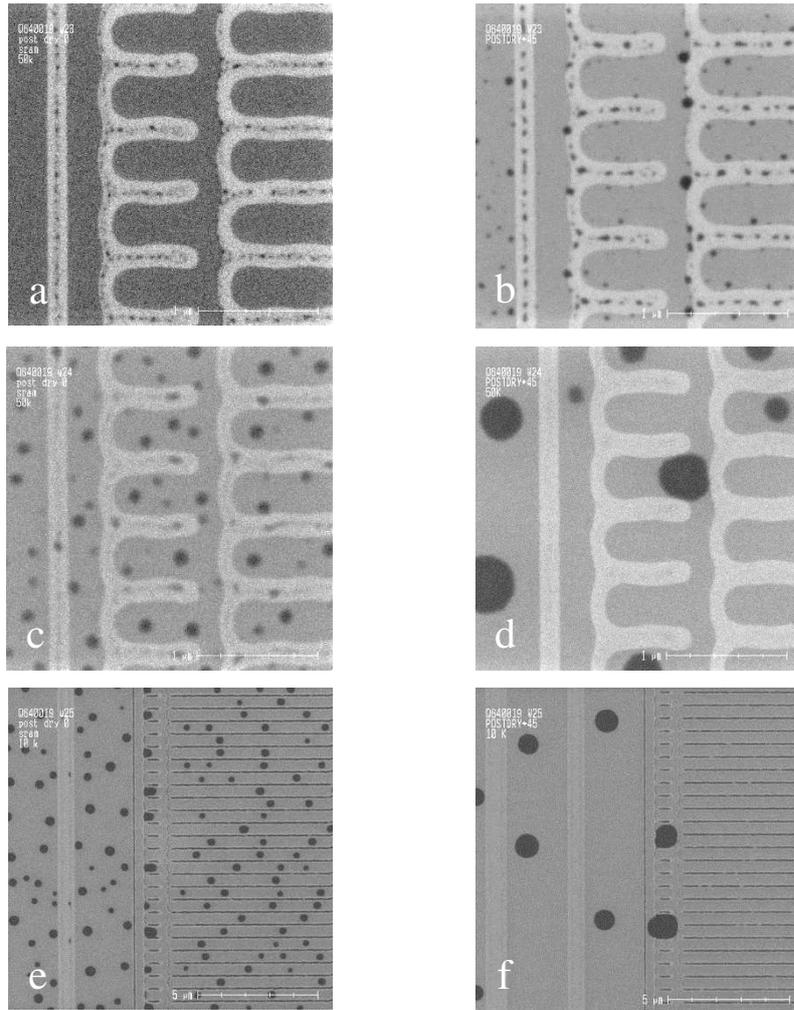


FIGURE 14. Evolution des résidus formés après le retrait d'une résine implantée P par N_2/H_2 a) sans temps d'attente b) avec un temps d'attente de 45h d'une résine implantée P par O_2/N_2 c) sans temps d'attente d) avec un temps d'attente de 45h d'une résine implantée As par O_2/N_2 e) sans temps d'attente f) avec un temps d'attente de 45h

I.E. Observation des résidus avec une autre résine

Les résultats précédents, obtenus avec une première résine fine de 215 nm d'épaisseur, ont été comparés à ceux observés avec une résine épaisse de 1,4 μm qui est utilisée pour des implantations de phosphore à plus forte énergie (80 keV dans ce cas). Dans le cas des chimies hydrogénées, un phénomène de « popping » a été observé. Les résultats sont donc volontairement écartés dans cette section car le chapitre 5 y est consacré. Sur la *FIGURE 15*, on peut observer le même genre de gouttes noires qu'avec la résine fine sur les zones implantées ou non après un retrait plasma avec O_2/N_2 . Ces résidus sont également retirés par le nettoyage humide suivant à base de SPM et SC1. On remarque cependant que les résidus qui se trouvent dans la zone implantée sont plus gros (150 à 380 nm contre 120 à 150 nm sur les zones non implantées).

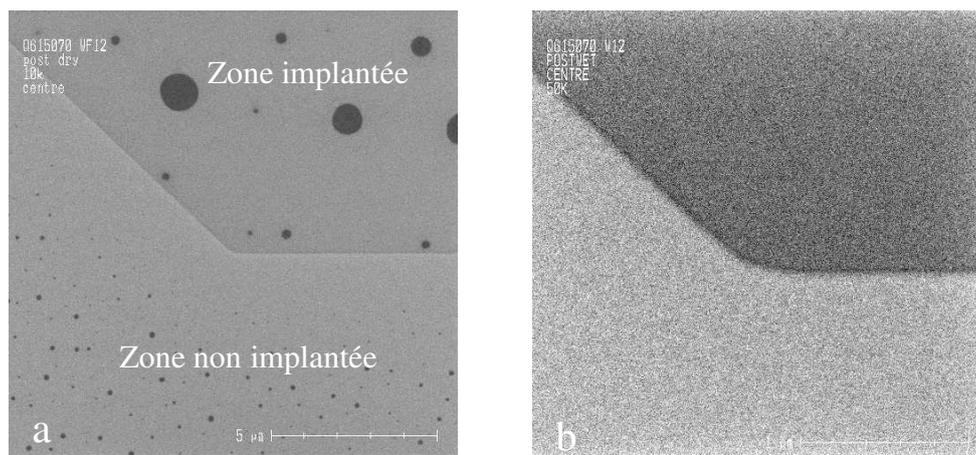


FIGURE 15. Observations au MEB-CD (vue de dessus) après l'étape de retrait d'une résine épaisse implantée (P 80 keV 1E15at/cm²) a) après le dry- strip O₂/N₂ et b) après le nettoyage humide

L'effet de la dose d'implantation sur les résidus a aussi été observé avec cette résine épaisse. La FIGURE 16 montre clairement que seuls les résidus en forme de gouttes noires sont présents dans le cas 1E15 at/cm² tandis que l'on peut observer les résidus filiformes uniquement dans le cas 5E15 at/cm². Ce phénomène sera discuté dans la section III.2.

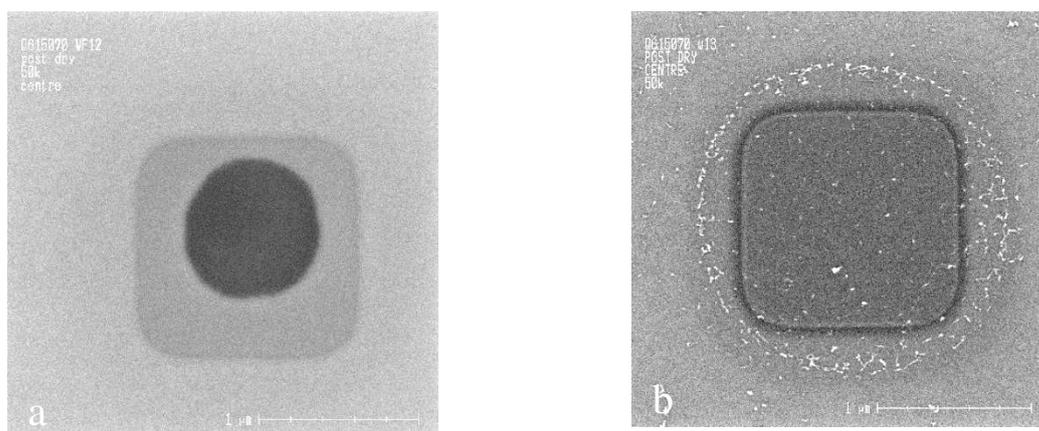


FIGURE 16. Observations au MEB-CD (vue de dessus) après l'étape de retrait résine d'une résine épaisse par la chimie O₂/N₂ avec une implantation a) P 80 keV 1E15at/cm² b) P 80 keV 5E15at/cm²

II. Mécanisme de formation des résidus noirs

Les premiers résidus à avoir été caractérisés sont les résidus en forme de gouttes noires qui ont été observés principalement avec la chimie O_2/N_2 pour une implantation phosphore ou arsenic. Ils sont également formés après le retrait d'une résine implantée phosphore par une chimie N_2H_2 . Les observations ont également montré que la présence de résine implantée est nécessaire pour les observer. Il a aussi été vu qu'un nettoyage humide de type SPM-SC1 permet d'enlever ce type de résidus dans tous les cas. Dans cette section, les résidus sont analysés afin de déterminer notamment leur composition puis un mécanisme de formation est proposé.

II.A. Caractérisation des résidus « gouttes noires »

Il est important de déterminer la nature chimique de ces résidus pour plusieurs raisons : comprendre le mécanisme de formation sous-jacent et trouver une solution adaptée pour les retirer. Ces résidus noirs ont été analysés par ToF-SIMS et spectroscopie Auger avec différentes conditions d'implantation.

Analyse ToF SIMS des résidus noirs obtenus avec la résine fine

La première technique qui a été utilisée est le ToF-SIMS qui permet de cartographier chimiquement en 2D la surface du substrat en suivant le signal des ions pulvérisés provenant de ce substrat. Les résidus ont été analysés par cette technique dans le cas d'une résine implantée avec du phosphore ou de l'arsenic après un retrait plasma utilisant les chimies N_2H_2 ou O_2/N_2 . Les *FIGURE 17* et *FIGURE 18* présentent respectivement les cartographies obtenues pour les ions SiO_2^- et PO_3^- . Les cartographies des ions PO_2^- et PO^- ont également été réalisées et sont similaires à celle de PO_3^- . Le signal obtenu pour les ions SiO_2^- (*FIGURE 17*) est très faible au niveau des résidus ce permet de dire que les résidus ne sont pas composés de silicium oxydé. Ces analyses montrent également que le signal obtenu pour PO_3^- (*FIGURE 18*) est très intense au niveau des résidus et proche de 0 ailleurs. Cela signifie que les résidus sont constitués d'oxydes de phosphore. De plus, le carbone a été détecté uniformément à la surface du substrat donc aucune composante carbonée n'est observée spécifiquement au niveau des résidus.

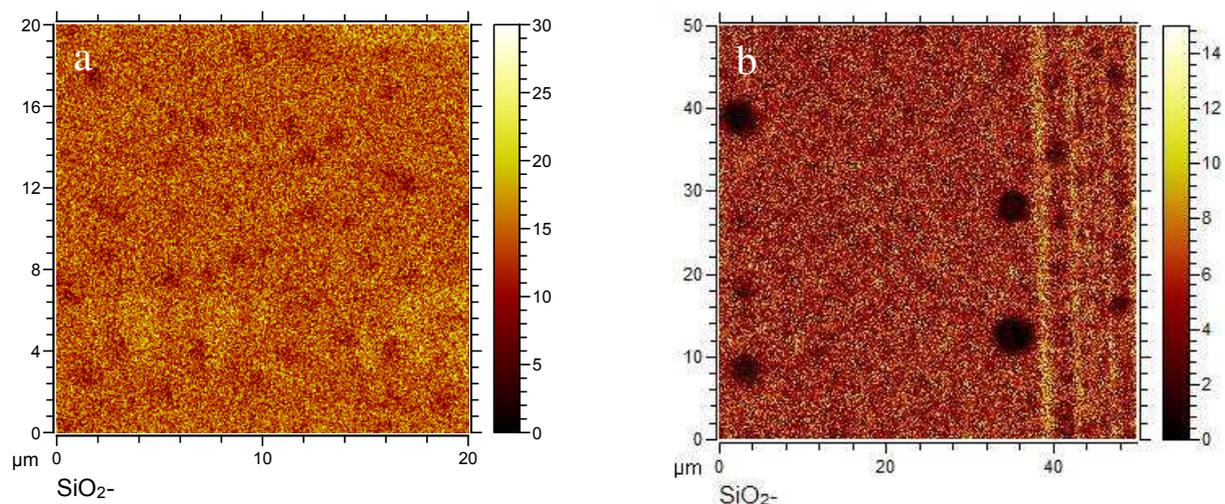


FIGURE 17. Vue en 2D des analyses ToF-SIMS obtenues pour les ions SiO_2^- sur les résidus après un retrait de la résine (implantée avec du phosphore) utilisant la chimie a) N_2H_2 ou b) O_2/N_2

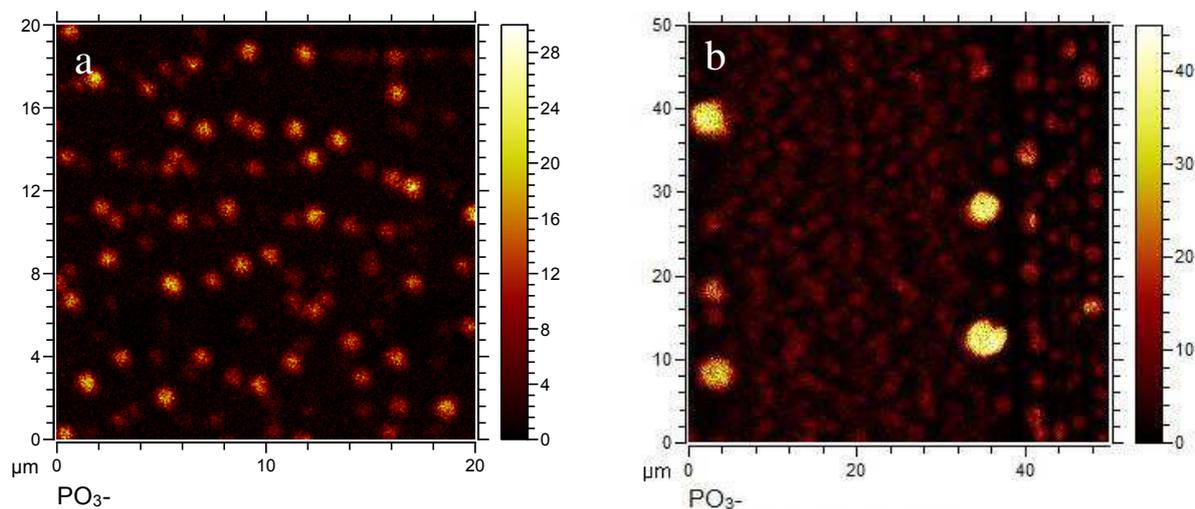


FIGURE 18. Vue en 2D des analyses Tof-SIMS obtenues pour PO_3^- sur les résidus après un retrait résine (implantée avec du phosphore) utilisant la chimie a) N_2H_2 ou b) O_2/N_2

L'analyse a également pu être effectuée sur les résidus de même type obtenus avec l'implantation d'arsenic et la chimie O_2/N_2 (FIGURE 19). De même que pour l'implantation phosphore, ces résidus sont composés d'oxyde de dopant et ne contiennent pas de silicium oxydé.

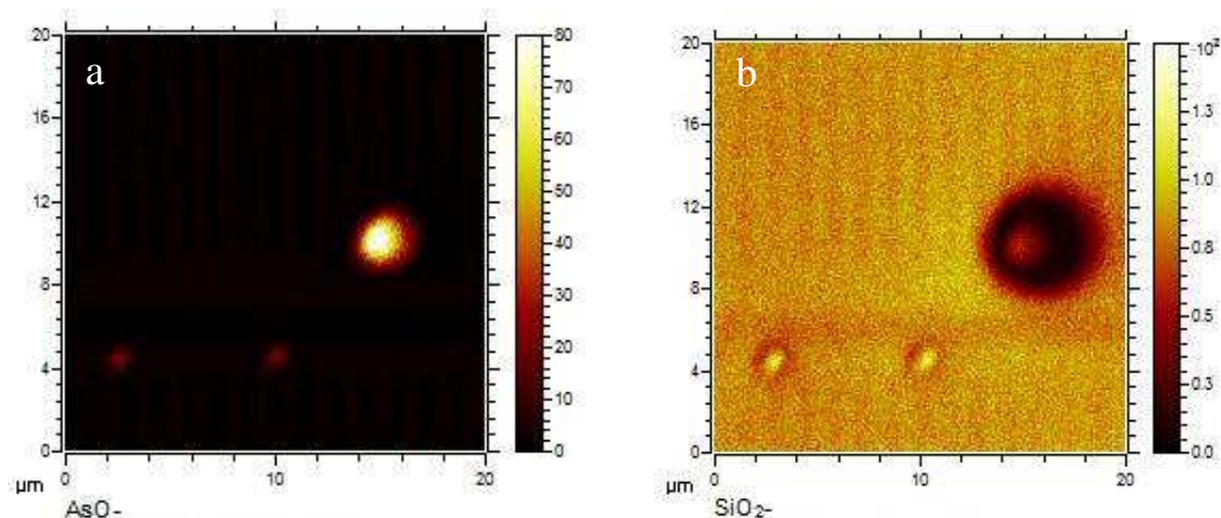


FIGURE 19. Vue en 2D des analyses ToF-SIMS obtenues pour a) AsO^- et b) SiO_2^- sur les résidus après un retrait de la résine (implantée avec de l'arsenic) utilisant la chimie O_2/N_2

ToF-SIMS sur les résidus noirs obtenus avec la résine épaisse

Le même type d'analyses ToF-SIMS a été effectué sur les résidus observés après le retrait de la résine épaisse par un plasma O_2/N_2 . La taille plus importante des résidus a permis en particulier de faciliter l'analyse. On remarque sur la FIGURE 20.a que les résidus ne contiennent pas de SiO_2 provenant du substrat. L'analyse du phosphore oxydé PO_3^- (FIGURE 20.b) montre que les résidus en contiennent comme dans le cas de la résine fine. Il faut également noter que le phosphore présent dans le substrat implanté n'est pas détecté sur la FIGURE 20.b car l'analyse a été faite en surface. Il apparaît donc peu probable qu'il y ait une interaction entre les dopants du substrat et ces dopants oxydés présents dans les résidus.

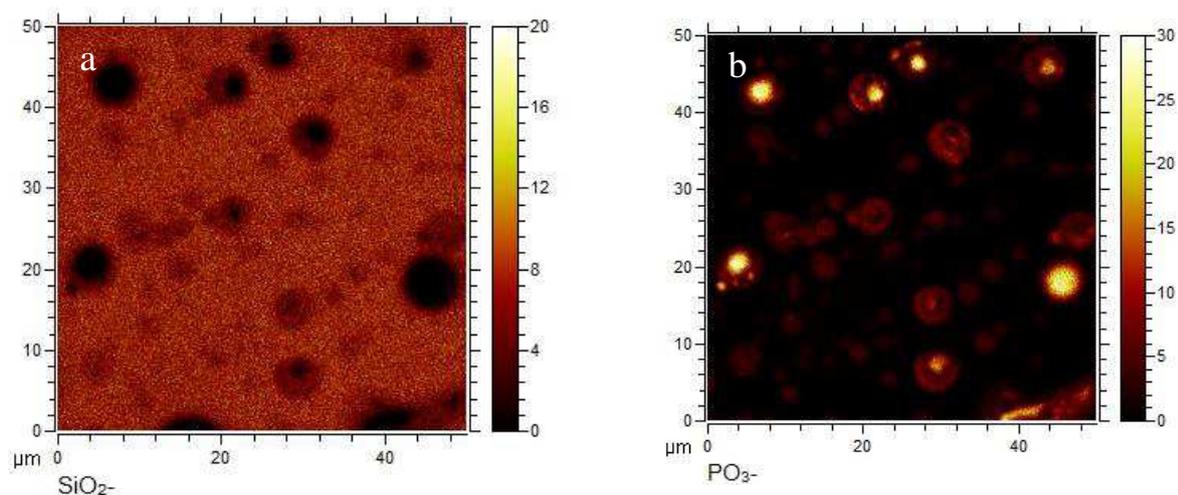


FIGURE 20. Vue en 2D des analyses ToF-SIMS a) SiO_2^- et b) PO_3^- obtenues sur les résidus après un retrait O_2/N_2 de la résine épaisse ($1E15 P/cm^2$ 80 keV)

Suite à ces analyses, il apparaît donc que les résidus observés avec les deux types de résine ont la même composition et proviennent de dopants oxydés présents dans la résine. Puisque la chimie du plasma utilisée est également la même, on pourra proposer un même mécanisme de formation de ces résidus pour les deux résines étudiées.

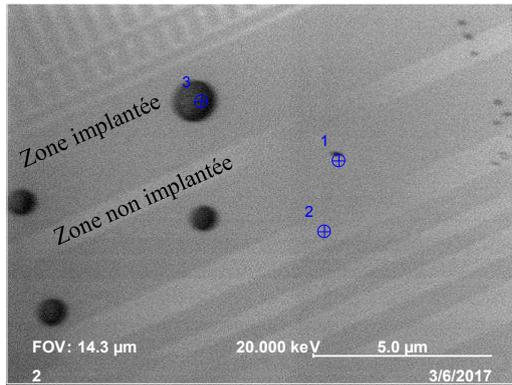
Analyse Auger des résidus obtenus avec la résine fine

La seconde technique utilisée pour confirmer la composition chimique des résidus noirs est la spectroscopie Auger. Cette technique a été utilisée après le retrait de la résine implantée (As ou P) avec les chimies N_2H_2 et O_2/N_2 . Dans cette section, l'accent est mis sur l'analyse des résidus noirs obtenus avec la chimie O_2/N_2 . En effet, la technique n'a pas permis de déterminer la composition des résidus obtenus avec N_2H_2 sur le phosphore à cause de leur taille et de la disparition du contraste du microscope sous l'irradiation électronique qui a donc empêché la correction de dérive du faisceau. Cette technique permet de sonder l'extrême surface sur 2 et 3 nm et est très sensible à la contamination carbonée présente à la surface des échantillons. A cause de cela, la quantification exacte devient compliquée mais elle permet tout de même de pouvoir comparer les échantillons entre eux.

Pour les deux échantillons analysés avec succès (*FIGURE 21* et *FIGURE 22*), trois points de mesure ont été effectués : un point au niveau de la zone implantée (1), un autre dans la zone non-implantée et précédemment protégée par la résine (2) et un 3^{ème} point sur le résidu dont on souhaite connaître la composition (3).

L'analyse Auger des résidus noirs obtenus après le retrait de la résine implantée avec du phosphore (*FIGURE 21*) permet de confirmer l'analyse effectuée par ToF-SIMS (*FIGURE 18*). En effet, la quantité de phosphore détectée au niveau des résidus est au moins quatre fois supérieure à celle détectée sur les zones implantées. Les résultats quantitatifs montrent également la présence de C et Si dans le résidu que l'on attribue plutôt au substrat puisque la correction de dérive du faisceau n'a pas pu être réalisée correctement. On peut également remarquer que l'état d'oxydation des zones implantées et non implantées est assez proche malgré le fait que la partie implantée ait été exposée au plasma O_2/N_2 plus longtemps.

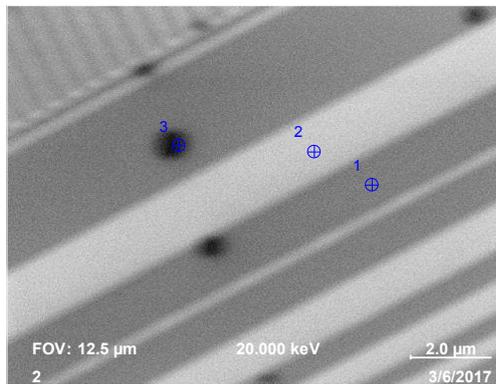
Ces résultats sont cohérents avec l'étude de Seokbin et al. qui ont également analysé par spectroscopie Auger des résidus observés après le retrait d'une résine implantée avec du phosphore [6]. Au-delà des oxydes de phosphore, leur étude a permis de détecter également des espèces hydrocarbonées dans les résidus en particulier pour des temps de procédé de retrait plasma plus courts. Ce n'est pas le cas ici car les analyses n'ont pas montré de carbone dans les résidus ce qui est probablement dû à la durée assez longue du procédé de retrait effectué. En effet, un temps de plasma prolongé permet de consommer le carbone qui peut être présent au moment de la formation des résidus.



	C (at%)	O (at%)	Si (at%)	P (at%)
1	11,5	47,5	40,5	< 1
2	15,3	46,4	37,6	< 1
3	9,1	48,1	38,8	4,0

FIGURE 21. Analyse Auger des résidus obtenus après un procédé de retrait par O_2/N_2 d'une résine implantée avec du phosphore (P 4 keV $1,5E15$ at/cm²). A gauche, l'image MEB permettant de viser les zones d'intérêt à analyser et à droite les résultats de l'analyse chimique pour les 3 points sélectionnés.

La même technique a été utilisée sur les résidus noirs obtenus avec l'implantation arsenic. Les résultats de la FIGURE 22 montrent clairement la présence d'arsenic au niveau du résidu. En effet, la quantité d'As détectée dans le résidu est environ 10 fois supérieure à celle trouvée à la surface du substrat implanté. Le même type de résidu a également été détecté dans la littérature sur le même type de substrat [7].



	C (at%)	O (at%)	Si (at%)	As (at%)
1	11,2	46,6	39,5	2,7
2	11,3	47,2	39,8	1,7
3	9,3	39,3	30,2	21,1

FIGURE 22. Analyse Auger des résidus obtenus après un procédé de retrait par O_2/N_2 sur une résine implantée avec de l'arsenic (As 4 keV $2E15$ at/cm²). A gauche, l'image MEB permettant de viser les zones d'intérêt à analyser et à droite les résultats de l'analyse pour les 3 points sélectionnés.

Il est également à noter que l'XPS a été utilisé dans la littérature pour caractériser les résidus. Cette technique a également permis d'identifier des résidus constitués d'oxydes de phosphore et d'arsenic après un plasma oxydant [8].

II.B. Mécanisme de formation des résidus noirs

D'après les sections précédentes, les caractérisations ont montré que les résidus en forme de gouttes noires sont composés principalement d'oxydes de dopants, ne sont formés qu'en présence de résine pendant le procédé de retrait par plasma et se répartissent sur toute la surface du substrat que ce soit sur les zones implantées ou non. Ils sont présents

systématiquement après l'utilisation de chimies à base d'O₂ et uniquement après une implantation phosphore pour la chimie N₂H₂. De plus, il a été montré dans le chapitre 3 que les dopants (As ou P) se trouvent sous leurs formes métallique et oxydées dans la croûte de la résine. Grâce à ces résultats, un mécanisme de formation de ces résidus peut être proposé (FIGURE 23) : ils proviennent de l'interaction de la chimie utilisée pendant le retrait par plasma avec les dopants présents dans la croûte de la résine.

Lors de l'utilisation d'une chimie oxydante pendant le retrait de la résine, les chaînes carbonées du polymère vont réagir fortement avec l'oxygène radicalaire présent dans le plasma et former des composés volatils [8]. Par contre, les dopants présents sous forme métallique dans la croûte vont être oxydés par le plasma et former des espèces non volatiles qui vont se redéposer sur toute la surface du substrat. De même les dopants déjà présents sous leur forme oxydée ne seront pas gravés et resteront sur le substrat.

Seobkin et al. ont proposé un mécanisme similaire [6]. Dans leur étude, les dopants présents dans la croûte sont projetés dans la chambre par un phénomène de popping (voir chapitre 5) et réagissent ensuite avec l'oxygène présent dans le plasma avant de retomber sur la plaque.

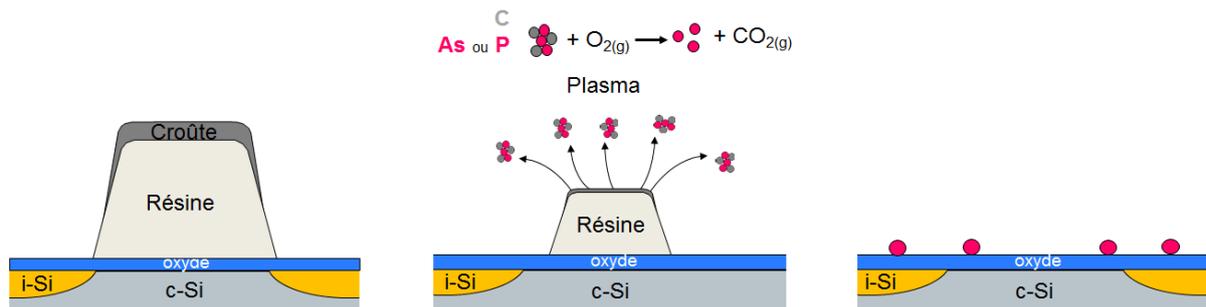


FIGURE 23. Mécanisme de formation des résidus noirs observés après le retrait par plasma d'une résine implantée

Dans le cas de la chimie N₂H₂, les composés formés avec les dopants lors de la consommation de la croûte sont principalement AsH₃ et PH₃ qui sont volatiles [8] [9] ce qui explique l'absence ou le peu de résidus observés. Cependant quelques résidus sont observés avec cette chimie dans le cas d'une implantation de phosphore (FIGURE 1.e) ce qui indique que les oxydes de phosphore contenus dans la croûte sont plus difficiles à graver par la chimie N₂H₂ que les oxydes d'arsenic. Le TABLEAU 2 reprend les valeurs d'énergie pour les différentes liaisons formées par le phosphore dans la résine (voir chapitre 3). D'après ces données, on peut remarquer que les liaisons formées par le phosphore ont des énergies plus grandes que l'arsenic et en particulier pour les oxydes.

TABLEAU 2. Energies de liaison (kJ/mol) pour les éléments phosphore et arsenic [10]

	P	As
E-E	201	146
E-H	322	247
E-C	264	200
E-O	335	301
E=O	544	389

Il a été également observé que quelle que soit la chimie et les conditions d'implantation utilisées, ces résidus sont retirés efficacement par un nettoyage humide. En effet, les oxydes de phosphore et d'arsenic sont solubles dans les solutions acides ou alcalines diluées et les oxydes de phosphore sont même fortement solubles dans l'eau [9].

III. Mécanisme de formation des résidus filiformes

Un deuxième type de résidus a été identifié et se présente sous la forme de fils présents au centre des zones non implantées précédemment couvertes par les lignes de résine. Ils sont préférentiellement observés avec des chimies à base d'O₂ et dépendent des conditions d'implantation. De plus, ils ne sont visibles qu'en présence de motifs de résine sur le substrat. Ces résidus ne sont pas retirés efficacement par un nettoyage humide classique de type SPM-SC1.

III.A. Caractérisation des résidus filiformes

Comme vu dans la *FIGURE 5.c*, ces résidus filiformes sont relativement petits ce qui les rend difficile à caractériser. De ce fait, l'analyse ToF-SIMS effectuée pour les gouttes noires dans la partie précédente n'a pas permis d'obtenir d'informations sur la composition de ces résidus filiformes.

Une analyse des résidus par spectroscopie Auger en vue de dessus a donc été tentée mais les résultats n'ont pas été concluants. Ces analyses semblaient cependant indiquer un enrichissement en oxygène au niveau des résidus au début de la mesure. Cela pourrait concorder avec les études de la littérature qui ont analysé des résidus similaires et ont trouvé qu'il s'agissait de SiO₂ [5] [11] [12]. Ceci pourrait également expliquer pourquoi la mesure réalisée ici n'a pas été possible. En effet, il est possible que la sensibilité du dispositif ne permette pas de détecter des résidus de SiO₂ sur un substrat oxydé.

Dans la littérature, l'étude de Kadavanich et al. [2] a mis en évidence grâce à la spectroscopie Auger que les résidus sont composés de SiO_x sans traces de carbone avec une

composition en silicium de 50%. Il a également pu montrer que les résidus sont plus oxydés que les zones implantées ce qui peut expliquer que le nettoyage humide à base de SPM-SC1 n'est pas suffisant pour les retirer. De plus, des résultats de nanoindentation ont permis de voir que les résidus sont très denses et adhèrent fortement au substrat ce qui rend difficile leur retrait par voie mécanique ou par la chimie SPM. Cependant contrairement aux résultats obtenus dans notre étude, ces mêmes résidus ont également été observés avec la chimie N_2H_2 .

Un parallèle peut être fait entre les résidus observés dans cette étude après le retrait de résine et les résidus qu'il est possible d'observer après le retrait du masque en résine qui suit une étape de transfert par gravure plasma. Un exemple de formation de ces résidus pendant la gravure de l'aluminium est présenté par Akihiro et al. [13]. En effet, pendant cette gravure, des produits non volatils se déposent sur les flancs des motifs d'aluminium et du masque en résine formant ainsi des couches de passivation qui permettent d'assurer l'anisotropie du profil d'aluminium. Lors du retrait de la résine, souvent réalisé à base de plasma contenant de l'oxygène, les couches de passivation formées sur les flancs sont oxydées et restent en place (*FIGURE 24*). N'ayant plus de support physique, ces résidus s'affaissent au centre du motif de la même façon que sur la *FIGURE 1*.

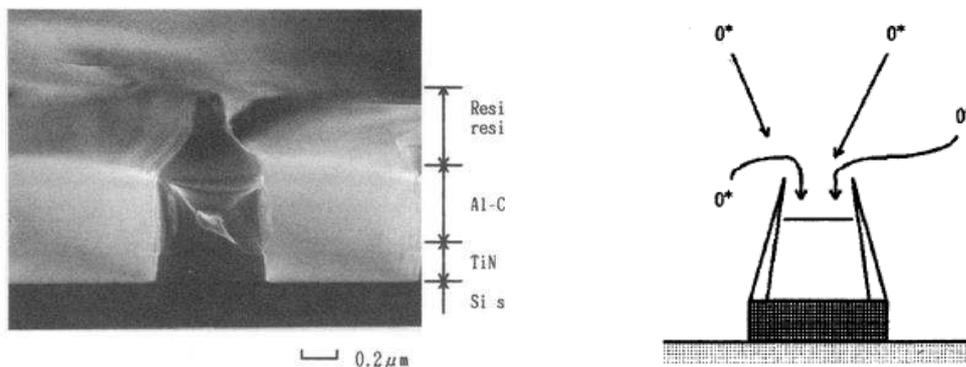
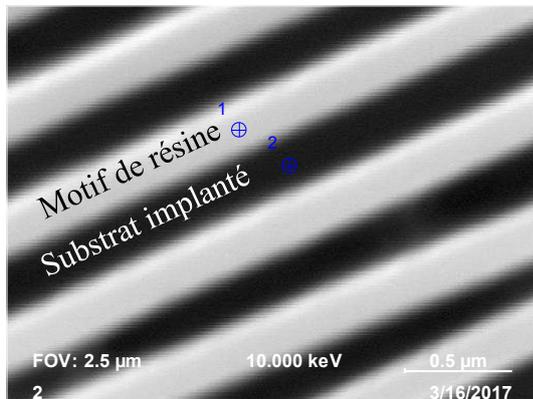


FIGURE 24. Observation MEB en coupe d'un résidu après gravure issue de l'étude d'Akihiro [13] et schématisation de leur formation

Cette similitude et le fait que des motifs de résine soient nécessaires pour observer ces résidus laissent à penser que les flancs de la résine après implantation ont un rôle dans la formation des résidus. L'analyse chimique des flancs de motif de la résine épaisse après implantation a donc été réalisée par spectroscopie Auger.

Dans un premier temps, l'analyse a été effectuée en vue de dessus (*FIGURE 25*) sur le sommet d'un motif de résine après implantation phosphore (1) et sur le substrat SiO_2 implanté (2). Les résultats montrent la présence de silicium au sommet du motif de résine implantée qui ne peut, a priori, ne provenir que du substrat. On peut aussi noter la présence de carbone sur la

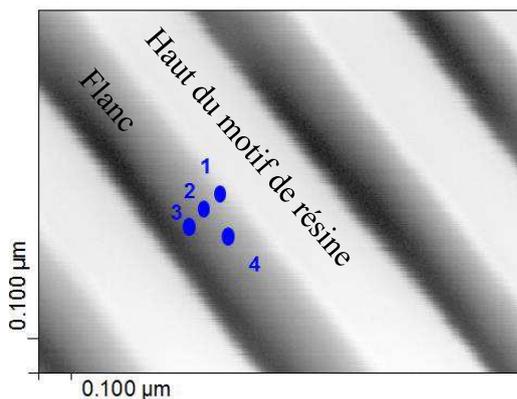
zone implantée qui peut être dû au fait que la technique de caractérisation est très sensible à la contamination carbonée.



	C (at%)	O (at%)	Si (at%)	P (at%)
1	93,4	2,4	3,9	0,3
2	70	5,2	24,8	< 1%

FIGURE 25. Analyse par spectroscopie Auger en vue de dessus d'un motif de résine (point 1) et de la zone implantée (point 2) après une implantation phosphore (80 keV 1E15 at/cm²)

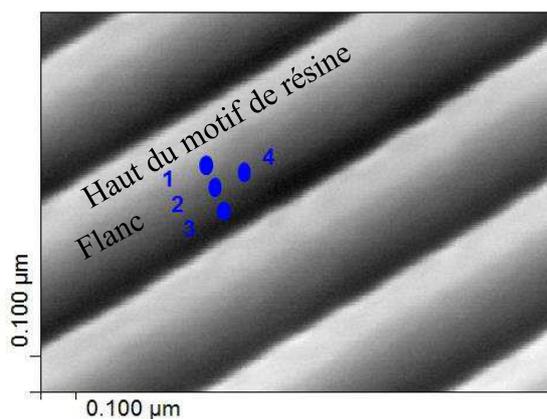
Afin d'analyser plus finement les flancs du motif de résine après implantation, le même type d'analyse a été réalisé en inclinant l'échantillon. La FIGURE 26 présente les résultats obtenus avec une dose de phosphore de 1E15 atomes/cm². Plusieurs points de mesure ont été réalisés en haut (1 sur la FIGURE 26), milieu (2 et 4) et bas de motif (3). On remarque notamment une évolution de la quantité de Si présent sur les flancs selon la hauteur du motif de résine. Un 4^{ème} point situé à la même hauteur que le second a été mesuré et les résultats obtenus sont très proches de ceux obtenus au point 2. Ceci indique que la quantité de silicium le long des flancs du motif de résine est homogène.



	C (at%)	O (at%)	Si (at%)	P (at%)
1	94,2	2,2	3,4	0,2
2	92,9	2,6	4,3	0,2
3	88,0	2,5	8,8	0,6
4	91,0	3,4	5,1	0,4

FIGURE 26. Analyse du flanc d'un motif de résine implantée (P 80 keV 1E15 atomes/cm²) par spectroscopie Auger en vue inclinée

Une analyse a aussi été réalisée avec une dose de phosphore supérieure (5E15 atomes/cm²) mais la même énergie. On observe donc sur la FIGURE 27 qu'avec cette dose, la quantité de Si présent sur les flancs du motif de résine est deux fois plus importante que pour une dose de 1E15 atomes/cm².



	C (at%)	O (at%)	Si (at%)	P (at%)
1	86,8	4,4	8,4	0,3
2	84,3	4,7	10,6	0,4
3	84,2	5,8	9,5	0,4
4	83,9	5,0	10,6	0,5

FIGURE 27. Analyse du flanc d'un motif de résine implantée (P 80 keV 5E15 atomes/cm²) par spectroscopie Auger en vue inclinée

Ces analyses ont donc permis de montrer la présence de Si sur les flancs de motif de résine et suggèrent que du silicium provenant du substrat est pulvérisé sur les flancs des motifs de résine pendant l'étape d'implantation.

Afin de mieux comprendre la présence de Si sur les flancs de la résine, le logiciel SRIM est utilisé pour simuler l'implantation des ions dans le substrat (TABLEAU 3). Ces simulations ont permis de montrer qu'effectivement des atomes de Si et O présents à la surface du substrat sont pulvérisés pendant l'étape d'implantation quelle que soit les conditions d'implantation utilisées. On remarque cependant que la quantité d'atomes pulvérisés est plus importante à une énergie de 9 keV avec le phosphore et l'arsenic et que l'arsenic induit une pulvérisation du substrat plus importante que le phosphore pour une même énergie d'implantation.

TABLEAU 3. Nombre d'atomes provenant du substrat (SiO₂ sur Si) pulvérisés pendant l'étape d'implantation

	Si (SiO ₂)	O (SiO ₂)	Si (Si)
P 4 keV 1,5E15 at/cm ²	2,5E15	6,8E14	7,5E10
P 9 keV 1,5E15 at/cm ²	2,9E15	8,2E14	9E11
As 4 keV 2E15 at/cm ²	3,9E15	9,6E14	0
As 9 keV 2E15 at/cm ²	5,2E15	1,4E15	0

Ces simulations ont également été réalisées avec les conditions d'implantation de la résine épaisse et les deux valeurs de dose (TABLEAU 4). Il est clair que la quantité d'atomes pulvérisés provenant du substrat pendant l'implantation est environ quatre fois supérieure pour la dose la plus élevée ce qui est cohérent avec les analyses Auger des flancs de résine (FIGURE 25 et FIGURE 26).

TABLEAU 4. Simulation SRIM du nombre d'atomes provenant du substrat (SiO_2/Si) pulvérisés par l'implantation suivant la dose utilisée

	O (SiO_2)	Si (SiO_2)	Si (Si)
P 80 keV 1E15at/cm ²	1,6E15	5,02E14	8,9E12
P 80 keV 5E15at/cm ²	8E15	2,5E15	4,45E13

III.B. Mécanisme de formation des résidus filiformes

Grâce aux caractérisations et simulations réalisées dans la section précédente, un mécanisme de formation des résidus filiformes est proposé (FIGURE 28) : durant l'étape d'implantation des atomes ou molécules présents dans le substrat (Si ou SiO_2) sont pulvérisés par le bombardement des ions et se déposent sur les flancs des motifs de résine (b). Les simulations SRIM ont montré notamment que cette pulvérisation est plus importante avec l'arsenic qu'avec le phosphore mais également qu'elle augmente avec la dose d'implantation. Ensuite, pendant le procédé de retrait par plasma, la résine est consommée mais le SiO_2 présent sur les flancs n'est que plus ou moins retiré suivant la chimie et les conditions utilisées (c). Dans le cas où ils sont toujours présents, ils tombent sur le substrat en suivant les motifs de résine et forment des résidus à la surface du substrat (d). Une fois tombés sur le substrat, un nettoyage humide de type SPM-SC1 ne permet pas de retirer ces résidus.

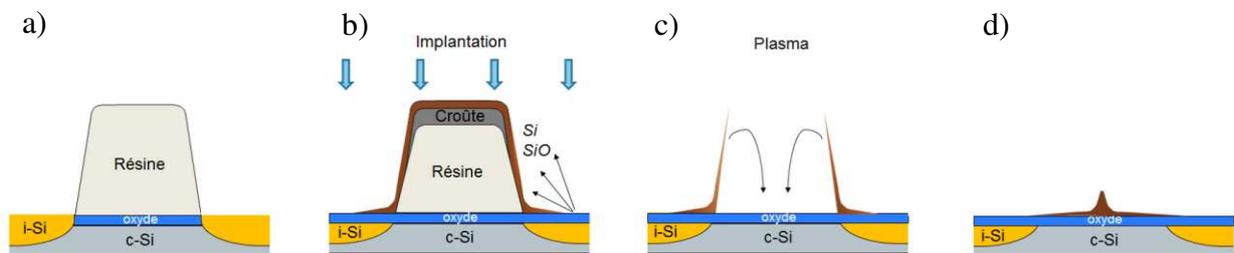


FIGURE 28. Mécanisme de formation des résidus filiformes observés après le retrait par plasma de la résine fine (épaisseur 215nm)

Ce mécanisme permet d'expliquer la présence de ces résidus filiformes lors de l'utilisation de la chimie O_2/N_2 . En effet, les atomes provenant du substrat et présents sur les flancs de la résine vont être oxydés par le plasma et ne seront pas du tout consommés. De plus, ces résidus ne sont pas présents avec la chimie N_2H_2 qui consomme les oxydes de silicium plus facilement en formant des composés SiH_4 volatils.

De plus, les conditions d'implantation qui favorisent la pulvérisation du substrat conduisent à plus de résidus après le retrait plasma de la résine. En effet, la quantité simulée d'atomes pulvérisés simulée est plus importante avec l'arsenic ce qui permet d'expliquer la taille des résidus filiformes plus importante sur la FIGURE 3. De plus, le TABLEAU 4 a permis de montrer qu'avec une dose de 5E15 atomes/cm², la quantité de Si pulvérisé est supérieure à la

quantité retrouvée avec une dose de $1E15$ atomes/cm². Cela peut expliquer notamment le fait que les résidus soient présents avec la dose élevée tandis qu'ils ne sont pas observés avec la dose plus faible (*FIGURE 16*).

Ce mécanisme s'applique donc aux résidus observés avec les deux types de résines même si leur répartition sur le substrat n'est pas la même. Le type de polymère n'a pas d'influence sur les résidus mais la configuration de la résine change leur forme [11]. En effet, le temps nécessaire pour retirer entièrement la résine (qui dépend donc de son épaisseur), les dimensions des motifs et le taux d'ouverture sont autant de paramètres qui vont influencer la façon dont les résidus vont retomber sur le substrat. Dans le cas de la résine épaisse où les zones ouvertes sont petites et peu nombreuses (*FIGURE 29*), les résidus vont tomber sur les zones non implantées et se répartir autour des motifs implantés.

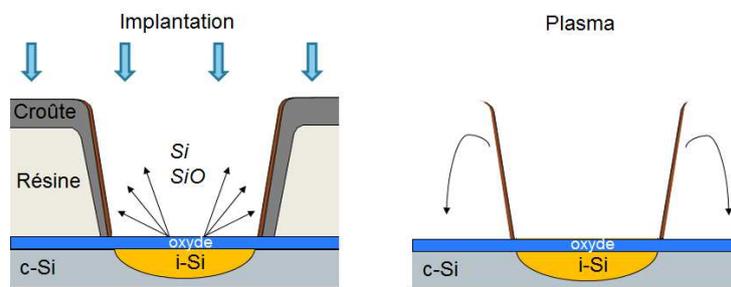


FIGURE 29. Mécanisme de formation des résidus blancs observés après le retrait par plasma de la résine épaisse (1,4 μm et fort taux d'ouverture)

Effet du substrat sur les résidus

Puisque la source de formation des résidus filiformes est le substrat, il est intéressant de comparer plusieurs substrats. La *FIGURE 30* présente les résultats obtenus après le retrait résine sur trois substrats : du silicium avec un oxyde natif en surface, un silicium recouvert d'un oxyde thermique de 6nm et un silicium recouvert d'une couche de 355nm de SiN déposée par PECVD. Dans les trois cas, les résidus sont présents et sont localisés de la même manière dans la zone non-implantée mais proche de la zone ouverte. Ceci montre que dans tous les cas le mécanisme de formation de ces résidus est le même à savoir une pulvérisation du substrat pendant l'implantation et un dépôt sur les flancs des motifs de résine. Cependant, la quantité de résidus varie suivant le substrat : ils sont présents en plus grande quantité avec un substrat silicium, en moindre quantité sur du nitrure et plus difficilement observables sur oxyde. Le substrat utilisé a donc un effet sur la quantité de résidus produits. Ceci est en accord avec les simulations SRIM effectuées pour chaque substrat (*TABLEAU 5*) qui ont permis de voir que la quantité d'atomes de Si pulvérisés pendant l'implantation dépend de la composition du substrat. Les quantités ainsi simulées sont donc directement liées au nombre de résidus observés.

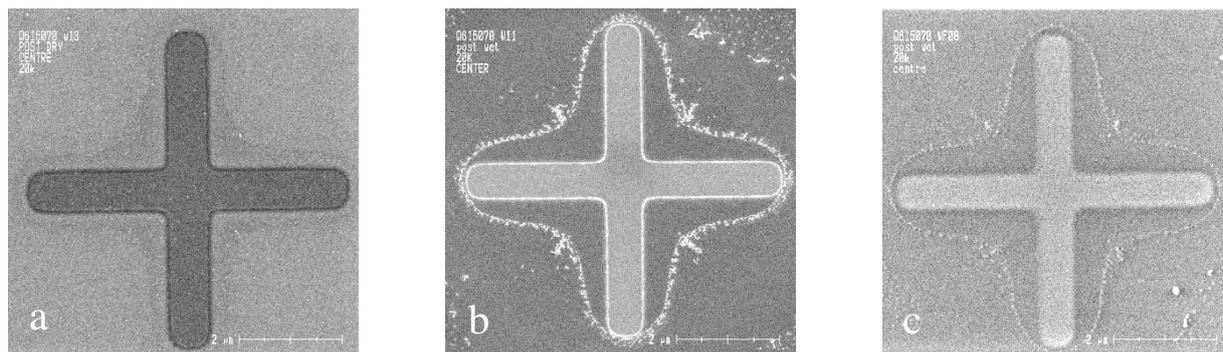


FIGURE 30. Observations au MEB-CD (vue de dessus) après l'étape de retrait d'une résine implantée avec du phosphore (80 keV 5E15 atomes/cm²) avec la chimie O₂/N₂ effectuée sur le substrat a) SiO₂/Si b) Si c) SiN/Si

TABLEAU 5. Simulation SRIM du nombre d'atomes provenant du substrat (SiN/Si, SiO₂/Si ou Si) pulvérisés par l'implantation suivant la dose utilisée

Substrat	SiO ₂ /Si	Si	SiN/Si
Atome pulvérisé	Si (SiO ₂)	Si	Si
P 80 keV 5E15at/cm ²	2,5E15	6E15	4E15

Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, l'évaluation des différentes chimies utilisables pendant le procédé de retrait par plasma d'une résine implantée continue avec l'observation des résidus et leur caractérisation. Deux principaux types de résidus ont été vus et analysés : des résidus en forme de « gouttes noires » présents sur toute la surface du substrat et composés d'oxydes de dopants. Ils sont principalement formés avec la chimie O_2/N_2 et dans une moindre mesure avec N_2H_2 dans le cas de l'implantation de phosphore. Ces résidus ont été identifiés comme provenant de la résine implantée et sont retirés par un nettoyage humide standard SPM-SC1. Le deuxième type de résidus rencontré se présente sous forme de « fils » situés près des contours de la résine. Une analyse des flancs de résine après l'étape d'implantation a montré la présence de silicium provenant du substrat dont la pulvérisation est donc à l'origine de ces résidus. Ils sont formés avec les chimies à base d'oxygène mais également avec les chimies réductrices autres que N_2H_2 . Ce second type de résidus est plus problématique car il n'est pas retiré par le nettoyage humide classique et nécessiterait un retrait par HF [9] ce qui augmenterait par ailleurs la consommation en substrat. Une optimisation des procédés de retrait par plasma et du nettoyage humide pourrait donc être envisagée. Une influence du substrat sur les résidus filiformes a également été observée avec notamment une diminution du nombre de résidus sur des substrats à base de nitrure ou d'oxyde par rapport au silicium. Ceci peut également être une piste à suivre pour éviter la formation de ces résidus.

La comparaison des différentes chimies disponibles menée dans les chapitres 3 et 4 ont montré que la chimie N_2H_2 est la plus adaptée pour le retrait d'une résine. Cependant, l'utilisation de cette chimie pose d'autres problèmes comme le popping ou la formation de défauts appelés « blisters » qui sont étudiés dans les deux prochains chapitres.

Références utilisées dans le chapitre 4

- [1] C. B. Prater, “Detection of residual photoresist with the atomic force microscope,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 10, no. 3, p. 1211, May 1992.
- [2] A. V. Kadavanich, Sang Hoon Shim, I. H.M. Meyer, S. E. Savas, and E. Lara-Curzio, “Chemical and mechanical analysis of HDIS residues using Auger Electron Spectroscopy and nanoindentation,” *Diffus. Defect Data Part B Solid State Phenom.*, vol. 145–146, pp. 261–4, 2009.
- [3] D. Tsvetanova *et al.*, “Degradation of 248 nm Deep UV Photoresist by Ion Implantation,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 8, pp. H785–H794, 2011.
- [4] A. Franquet *et al.*, “ToF–SIMS and XPS study of ion implanted 248 nm deep ultraviolet (DUV) photoresist,” *Microelectron. Eng.*, vol. 88, no. 5, pp. 677–679, May 2011.
- [5] Kirkpatrick Andy, Fernandes Neil, Uk Tinal, and Patrizi Gary, “Eliminating heavily implanted resist in sub-0.25- μm devices,” *Micro-St. Monica*, vol. 16, no. 7, pp. 71–84, Jul. 1998.
- [6] Seokbin Yu, Changwook Park, and Won Gyu Lee, “Residue Formation in The Removal of Ion Implanted Photoresist,” *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 33, pp. S80–S83, 1998.
- [7] S. Yegnasubramanian, C. W. Draper, and C. W. Pearce, “TEM Investigation of Implanted Photoresist Residues Remaining After Oxygen Plasma Ashing,” *MRS Proc.*, vol. 265, Jan. 1992.
- [8] S. Fujimura, J. Konno, K. Hikazutani, and H. Yano, “Ashing of Ion-Implanted Resist Layer,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 28, no. 10R, p. 2130, 1989.
- [9] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics*. Boca Raton: CRC Press, 2002.
- [10] N. C. Norman, *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*. Springer Netherlands, 1997.
- [11] D. D. She, L. R. Zhao, Z. Q. Wang, X. Y. Ma, and W. G. Wu, “Analysis of cotton-like silica contaminants induced by oxygen containing plasma stripping of organic structures on silicon wafer,” presented at the 17th International Conference on Solid-State Sensors, Piscataway, NJ, USA, 2013, pp. 135 – 8.
- [12] L. Diao, S. Ross, B. Elliston, L. Hou, and A. Kadavanich, “Novel strip process strategy for metal gate,” *ECS Trans.*, vol. 44, no. 1, pp. 369 – 76, 2012.
- [13] U. Akihiro, Y. Masaru, M. Aoyama, and S. Yoshimi, “Generation Mechanism of Photoresist Residue after Ashing,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 9, pp. 2487–2493, Sep. 1994.

Chapitre 5

Etude du phénomène de popping

<i>I. Le phénomène de popping</i>	135
I.A. Description du popping	135
I.B. Le popping : ce que dit la littérature.....	136
I.C. Mécanisme de formation du popping	137
<i>II. Influence du procédé de retrait par plasma sur le popping</i>	138
II.A. Influence de la température.....	138
II.B. Influence de la chimie plasma utilisée	140
II.B.1. Cas des chimies classiques : N_2H_2 et O_2/N_2	141
II.B.2. Effet du CF_4	142
II.B.3. Cas des chimies dérivées.....	144
<i>III. Effet des paramètres l'implantation sur le popping</i>	145
III.A. Influence de l'énergie	145
III.B. Modification de la résine implantée en fonction de la dose	146
<i>Conclusion et perspectives</i>	153
<i>Références utilisées dans le chapitre 5</i>	155

Les chapitres précédents ont montré que c'est la chimie de retrait plasma N_2H_2 qui remplit le plus de critères à savoir l'efficacité du retrait de la résine (pas de résidus restants à la surface) et la consommation minimale en substrat. Ces résultats ont été obtenus en utilisant une configuration de type CMOS 28 nm pour la formation des source et drain c'est-à-dire sur une résine fine (215 nm) et avec une épaisseur de croûte de l'ordre d'une dizaine de nm. Il paraît donc intéressant d'évaluer cette chimie dans une autre configuration utilisant des doses d'implantation similaires ($> 1E15$ atomes/cm²) mais une valeur d'énergie plus forte (80 keV). Dans ce chapitre, l'étude porte sur un autre de type de résine d'épaisseur 1,4 μm implantée avec du phosphore et qui est utilisée pour l'application photonique. Une telle épaisseur de résine et d'énergie d'implantation rend l'étape de retrait de cette résine d'autant plus difficile.

L'utilisation de la chimie N_2H_2 sur cette résine épaisse a permis de mettre en lumière un phénomène appelé « popping » qui n'a pas été observé dans les expériences présentées dans les chapitres précédents. Ce chapitre est consacré à l'étude de ce phénomène et de l'influence de différents paramètres comme l'implantation ou la chimie utilisée. Des caractérisations de la résine implantée ont également été menées pour comprendre les différents résultats obtenus.

1. Le phénomène de popping

1.A. Description du popping

Pendant le retrait par plasma d'une résine épaisse implantée à forte énergie (ici 1,4 μm avec une implantation de phosphore à 80 keV), il arrive d'observer des décollements importants de résine sous forme de bulles pendant le procédé de retrait plasma (*FIGURE 1*), c'est ce qu'on appelle le phénomène de « popping ». Le problème associé est que des morceaux de résine sont éjectés dans l'enceinte et notamment sur la « shower head » placée au-dessus de la plaque ce qui constitue un risque important de contamination pour l'équipement et pour la plaque [1]. Ce phénomène est directement observable pendant le procédé de retrait.

Dans le cas des chimies N_2H_2 , les morceaux de résine présents sur la plaque et sur les différentes parties de l'équipement à cause du popping ne sont pas consommés par la suite du procédé plasma et il est donc possible d'observer les résidus de popping restants lorsque la plaque sort de l'équipement (*FIGURE 1*). On observe alors facilement les bulles de résine qui se sont formées (*FIGURE 1.b*) et qui ont explosé lors du procédé plasma.

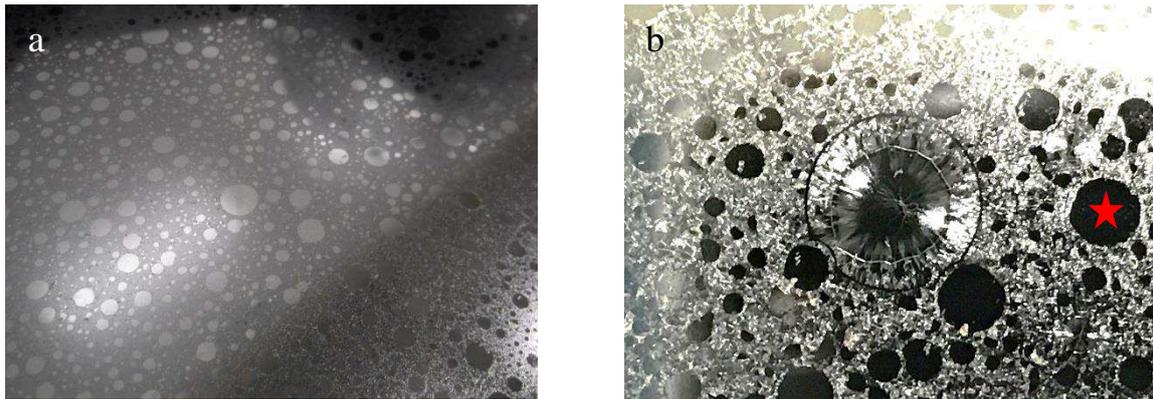


FIGURE 1. Observation des bulles de résine formées par le phénomène de popping pendant le retrait de la résine par un plasma N_2H_2

Des observations MET présentées sur FIGURE 2 ont été réalisées à l'intérieur de ces bulles (au niveau de l'étoile rouge de la FIGURE 1.b). Elles ont permis de voir le dégazage de la résine non modifiée pendant le procédé de retrait plasma et la formation de bulles. Ces petites bulles se forment au niveau de l'interface entre la résine et le substrat et remontent ensuite vers la surface de la résine.

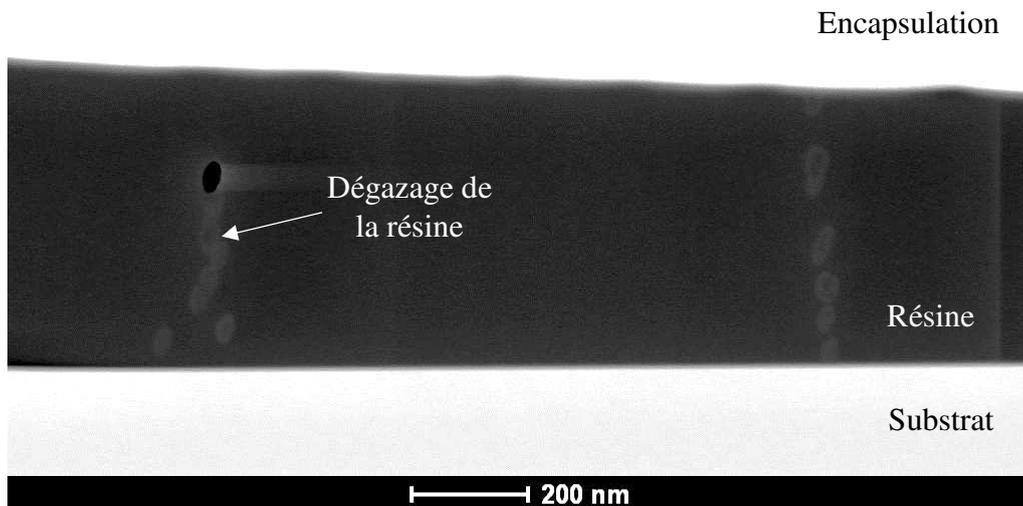


FIGURE 2. Observation en coupe (MET) à l'intérieur d'une bulle explosée issue du popping sur une résine implantée ($P 80 \text{ keV } 5E14 \text{ at/cm}^2$) avec un retrait plasma N_2H_2

1.B. Le popping : ce que dit la littérature

Comme l'explique I.L Berry dans son étude [2], l'exposition de la résine aux ions pendant l'étape d'implantation entraîne des réactions de déprotection et de scission au sein de la résine qui vont activer les groupements photoactifs (PAG) qu'elle contient et donc diminuer sa stabilité thermique. En parallèle, un phénomène de réticulation apparaît pendant l'implantation avec la formation de la croûte ce qui va au contraire augmenter la stabilité thermique et chimique de la résine. Il explique cependant que la zone critique pour le popping

se situe directement sous la croûte. En effet, le poids moléculaire de cette partie de la résine est réduit à cause des scissions et de la libération du PAG et il n'y a pas de phénomène de réticulation car très peu de dopants présents. Pendant le procédé de retrait plasma, ce sont les composés volatils de cette zone qui vont être à l'origine du phénomène de popping. Cette explication ne correspond pas à l'observation faite sur la *FIGURE 2* qui montre plutôt que les espèces volatiles proviennent de couche de résine proche du substrat. Il est possible que les espèces présentes sous la croûte se volatilisent en premier mais toute la partie non modifiée de la résine est également à l'origine du dégazage qui entraîne le popping.

Dans un autre article [3], la croûte a été analysée grâce à la spectroscopie Raman et sa composition a pu être déterminée comme étant un mélange de graphite sp² et de structure diamant sp³. La réduction de la quantité d'hydrogène due au phénomène de réticulation de la résine a aussi observée. L'hypothèse proposée pouvant expliquer le phénomène de popping est qu'une certaine fraction de H est chimisorbée dans la structure sp² et désorbée sous l'effet de la température pendant le retrait de la résine menant ainsi à un excès de pression interne et à la formation des bulles.

1.C. Mécanisme de formation du popping

La littérature et les observations faites dans cette étude permettent de proposer un schéma de synthèse expliquant le phénomène de popping (*FIGURE 3*). Dans un premier temps, les espèces volatiles présentes dans la résine non modifiée qui se trouve sous la croûte vont se volatiliser sous l'effet de la température pendant le procédé plasma. Les espèces ainsi libérées sont ensuite bloquées par la croûte imperméable et vont donc s'accumuler à l'interface entre cette croûte et la résine non modifiée dessous [4]. On assiste alors à une montée locale de la pression qui mène à la formation d'une bulle et à une fracture mécanique de la croûte. La résine non modifiée qui se trouve en dessous est alors en contact avec le plasma et peut être consommée.

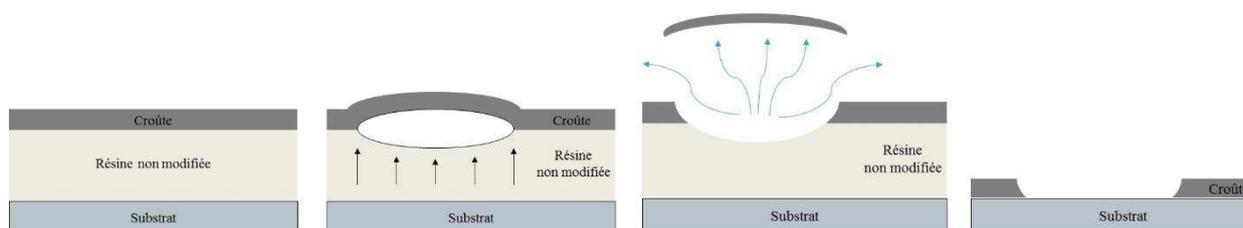


FIGURE 3. Mécanisme du phénomène de « popping »

Dans tous les cas, le mécanisme de formation du popping montre clairement l'influence de la croûte et l'effet de la température sur ce phénomène. La solution pour l'éviter est que la croûte soit consommée au moment où la température de dégradation thermique de la résine est atteinte.

II. Influence du procédé de retrait par plasma sur le popping

II.A. Influence de la température

Puisque le phénomène de popping est dû à un dégazage de la résine non modifiée qui se trouve sous la croûte, l'influence de la température est très importante. Dans son étude sur le popping, M.Kikuchi [4] a pu observer des fuites de composés volatils provenant de la résine en chauffe à des températures de 120°C et 250°C qu'il considère donc être les températures de popping.

Dans la configuration étudiée ici, l'impact de la température a été vérifié sur une résine ayant subi le procédé sans plasma et sur laquelle le phénomène de popping a pu être observé (*FIGURE 4*). Sur cette plaque, il est ainsi possible de voir les bulles de résine ainsi que les morceaux de croûte restés à la surface car non consommés en l'absence de plasma. Ces résidus de croûte sont durcis et fortement attachés au substrat.



FIGURE 4. Surface du substrat observée après un procédé de retrait sans puissance radiofréquence. Ceci revient à observer uniquement l'effet de la température

De fait, pour éviter qu'une trop grande quantité de produits volatils s'accumulent sous la croûte avant que celle-ci ne soit consommée, une solution peut être de diminuer la température lors du procédé de retrait plasma [1]. Cependant, pour retirer la croûte, un procédé à haute température est nécessaire pour augmenter la réactivité du plasma avec la résine. En effet, les énergies d'activation sont de 2,6 eV et 0,17 eV pour les réactions de retrait de la résine non implantée et de la croûte respectivement [2].

Dans le cas étudié ici ainsi que dans les procédés de référence actuels pour enlever une résine implantée épaisse, une rampe de température est appliquée sur le substrat au début du

procédé de retrait plasma. Pour cela, le substrat est maintenu éloigné du plateau chauffant sur les 3 premières stations (station de préchauffe, RF1 et RF2) comme présenté sur la *FIGURE 5*.

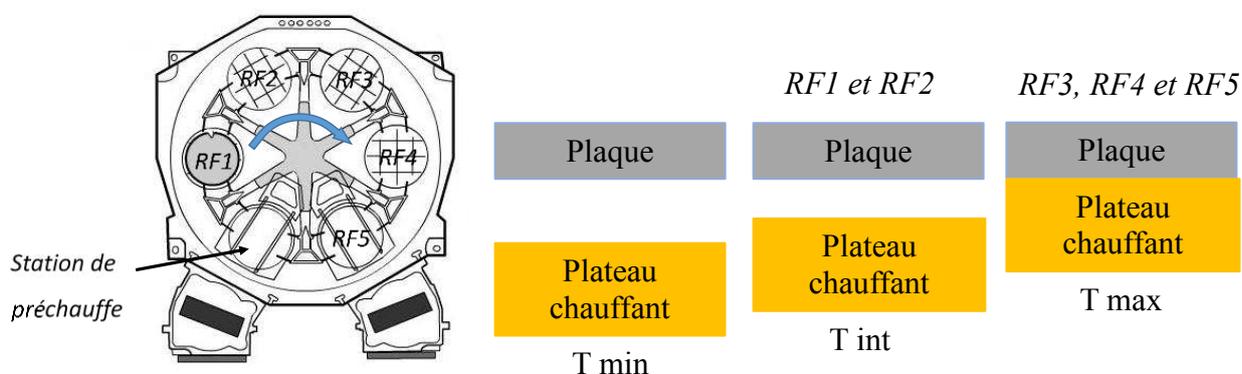


FIGURE 5. Thermalisation de la plaque pendant le procédé de retrait plasma d'une résine épaisse

Cependant, lors des expériences effectuées, cette montée progressive en température du substrat (simulée en *FIGURE 6*) n'est pas suffisante car quand il est observé, le phénomène de popping survient sur la station RF3. Ceci correspond au moment où la plaque reste au contact du plateau chauffant et donc qu'elle se rapproche de la température maximale de 285°C.

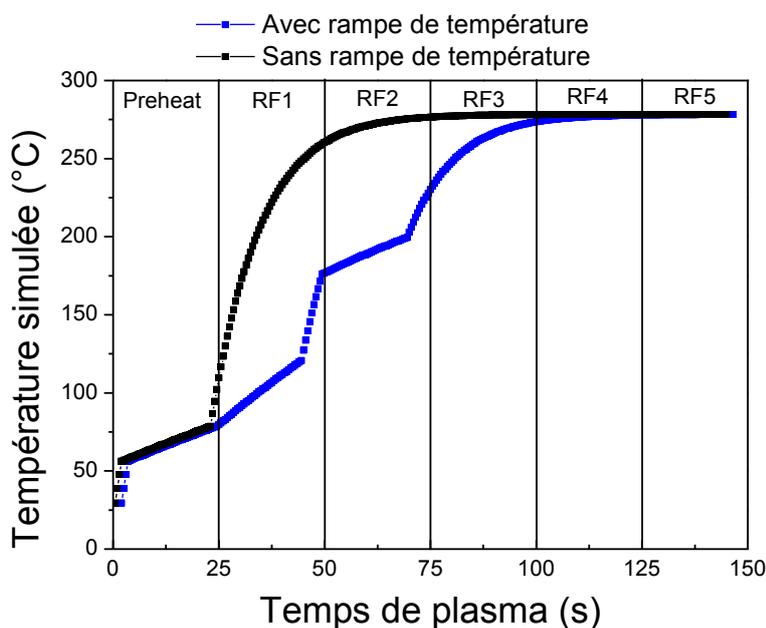


FIGURE 6. Simulation de la température du substrat pendant le procédé de retrait plasma avec ou sans rampe

En effet, les analyses TG de la résine étudiée dans ce chapitre (*FIGURE 7*) montrent que la résine non implantée (donc comparable à la résine sous la croûte) commence à dégazer vers 145°C et a perdu environ 20% de sa masse vers 280°C. Ceci permet donc de dire que lorsque la résine atteint une température proche de 200°C sur la station RF3 et que le phénomène de

popping apparait, les espèces volatiles sont déjà formées mais la croûte n'est pas suffisamment consommée pour leur permettre de s'échapper.

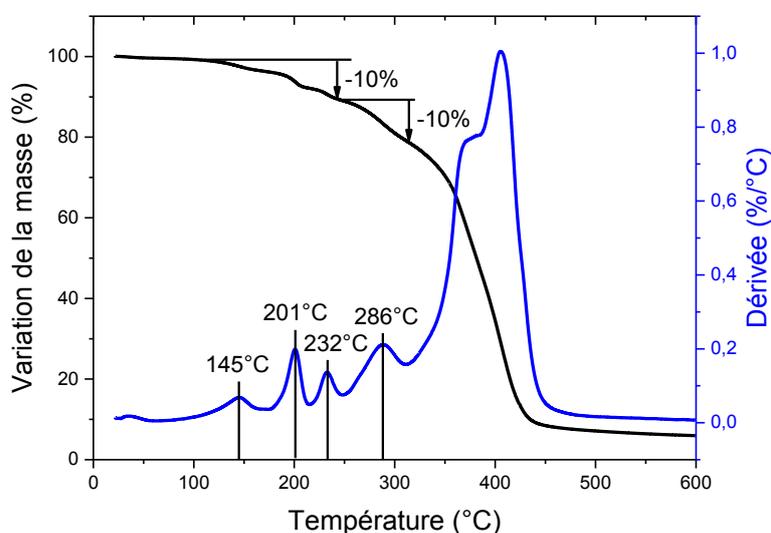


FIGURE 7. Analyse de la perte de masse de la résine épaisse non implantée en fonction de la température obtenue par la méthode d'ATG

Il faut également préciser que l'étude de I.Berry [2] a montré que la température à laquelle le phénomène de popping est observé dépend du temps d'attente entre l'implantation de la résine et son retrait par plasma. Ainsi, elle peut passer de 175°C dans les premiers jours à 160°C au bout de 10 jours et à 125°C après plus de deux semaines d'attente.

Finalement, la température subie par la résine pendant le procédé de retrait plasma a une grande influence sur le popping car elle est à l'origine du dégazage de la résine. De plus, la vitesse de retrait de la croûte par la chimie N_2H_2 est trop lente et donc de la croûte est toujours présente lorsque la température de dégradation thermique de la résine est atteinte ce qui entraîne le phénomène de popping. Une solution pour augmenter cette vitesse pourrait être d'augmenter la température du retrait mais cela favoriserait le popping. Il est donc difficile de trouver un compromis entre la température et la vitesse de retrait de la croûte. C'est pourquoi de nouvelles chimies sont envisagées.

II.B. Influence de la chimie plasma utilisée

Comme vu dans la section précédente, le phénomène de popping dépend de la température de la résine pendant le procédé de retrait par plasma mais il dépend également de la vitesse à laquelle la croûte est consommée. En effet, si celle-ci est attaquée rapidement au début du retrait, les espèces volatiles issues de la résine non modifiée pourront s'échapper et ne s'accumuleront pas sous la croûte d'où l'importance de la chimie de plasma utilisée.

II.B.1. Cas des chimies classiques : N_2H_2 et O_2/N_2

Le phénomène de popping dépend principalement de la capacité de la chimie utilisée à enlever la croûte présente à la surface de la résine et est donc influencé par les conditions d'implantation qui vont jouer sur la structure de cette croûte. La sensibilité du procédé de retrait au popping a donc été évaluée en fonction de la chimie utilisée et de la dose avec laquelle la résine est implantée ($5E14$, $1E15$ ou $5E15$ atomes/cm²). Pour les différentes chimies utilisées, la rampe de température subie par la plaque reste la même. Les résultats sont présentés dans le *TABLEAU 1*.

TABLEAU 1. Observation du phénomène de popping pendant le procédé de retrait d'une résine épaisse implantée avec du phosphore à 80keV pour plusieurs valeurs de dose en fonction du plasma utilisé

Chimie utilisée		Dose d'implantation (atomes/cm ²)		
		5E14	1E15	5E15
Sans CF ₄	N ₂ H ₂	Popping	Popping	-
	O ₂ /N ₂	-	Pas de popping	Popping
Avec CF ₄	N ₂ H ₂ /O ₂ /CF ₄	-	Pas de popping	Etincelles

Quelle que soit la dose d'implantation utilisée, le popping a été observé à chaque fois pendant le procédé de retrait de la résine avec la chimie N₂H₂. De plus, avec cette chimie, le phénomène de popping est détectable sur le substrat à la fin du procédé car les résidus laissés par les bulles de résine sont toujours présents (*FIGURE 1*). L'explication réside dans le fait que la chimie N₂H₂ n'est pas assez rapide pour retirer la croûte (voir chapitre 3). En effet, la croûte n'est pas suffisamment consommée lorsque le substrat arrive sur la station RF3 et que la résine non modifiée dégaze. Le système de détection de fin d'attaque permet de confirmer qu'il n'y a pas ou très peu de consommation de la résine sur les trois premières stations.

Le phénomène de popping a également pu être observé pendant le procédé de retrait avec la chimie O₂/N₂ mais uniquement avec la dose de $5E15$ atomes/cm². On peut dire que la vitesse de retrait de la croûte par la chimie O₂/N₂ est donc suffisante pour éviter le popping pour des doses inférieures ou égales à $1E15$ atomes/cm². Par contre, pour des doses $\geq 5E15$ at/cm², cette vitesse n'est plus assez grande pour éviter le popping. En effet les signaux de détection de fin d'attaque permettent de voir que la résine implantée à $1E15$ atomes/cm² commence à être consommée sur la station RF2 tandis qu'elle ne commence réellement que sur la station suivante pour la dose de $5E15$ at/cm².

Cependant avec la chimie O_2/N_2 , il n'est pas possible d'observer les mêmes résidus issus du popping que ceux obtenus avec la chimie N_2H_2 (FIGURE 8.a). Ce sont les observations effectuées au MEB-CD (FIGURE 8.b) qui ont permis de déceler le fait que du popping a eu lieu. En effet, des traces sont présentes à la surface de la plaque et laissent présager que la croûte non consommée s'est fissurée pendant le procédé de retrait pour permettre l'évacuation des produits volatils issus de la résine non modifiée qui se trouve en dessous.

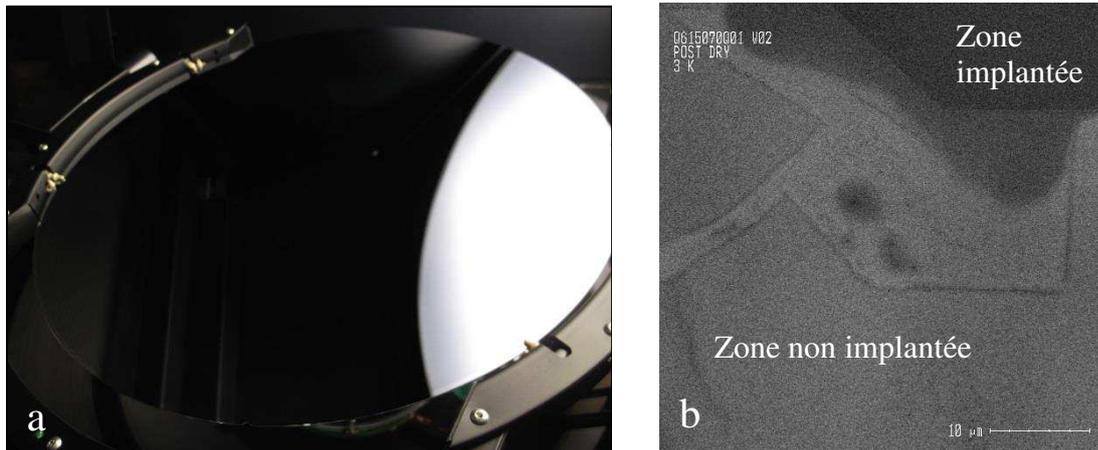


FIGURE 8. Observations a) macroscopique et b) microscopique de la plaque après le retrait de la résine épaisse implantée (P 80 keV 5E15 atomes/cm²) par un plasma O_2/N_2

Ce phénomène de fissuration vu avec la chimie O_2/N_2 est très proche des observations faites dans l'étude de I. Berry sur le popping [2] dont un exemple est donné FIGURE 9.



FIGURE 9. Observation microscopique des résidus laissés par le popping (issue de [2])

II.B.2. Effet du CF_4

Les chimies N_2H_2 et O_2/N_2 sont souvent utilisées pour les retraits de résine implantée par plasma et peuvent être comparées à la chimie de référence utilisée dans l'intégration actuelle à savoir $O_2/N_2H_2/CF_4$ (TABLEAU I). Pour les deux valeurs de dose étudiées, l'utilisation de cette chimie de référence permet d'éviter le phénomène de popping. On remarque cependant la formation d'étincelles à la surface du substrat au même moment que l'apparition du popping

pour les autres conditions. Ces étincelles peuvent correspondre à une réaction entre la croûte qui n'est pas encore entièrement consommée et le plasma lorsque le substrat se rapproche de sa température maximale. Il ne faut pas confondre ces étincelles avec les bulles formées pendant le popping car aucun décollement de résine n'est observé sur le substrat dans ce cas. De plus, la formation de ces étincelles n'a pas d'incidence sur l'état du substrat à la fin du retrait par plasma (FIGURE 10).

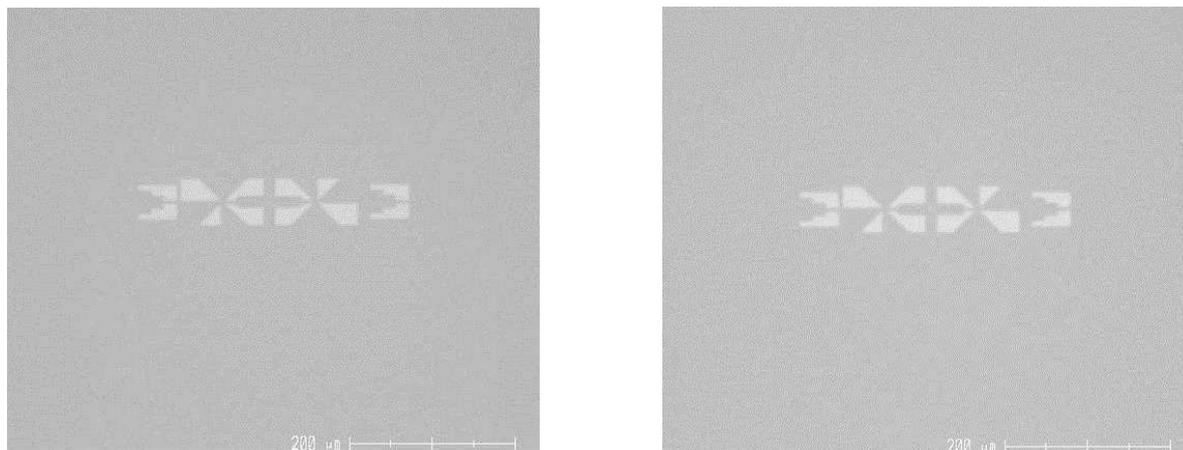


FIGURE 10. Observations macroscopiques de la plaque après un retrait de la résine épaisse implantée P 80 keV a) 1E15 atomes/cm² et b) 5E15 atomes/cm² par un plasma O₂/N₂H₂/CF₄

L'effet bénéfique de l'ajout de CF₄ (même 0,2 %) s'explique facilement par les vitesses d'attaque de la croûte pendant le retrait plasma. Pour une dose de 1E15 atomes/cm², le système de détection de fin d'attaque permet bien d'observer que la résine est entièrement consommée sur la station RF2 soit avant que le substrat n'atteigne sa température maximale. Le phénomène de popping n'est donc pas observé. Par contre, pour une dose cinq fois plus forte, la consommation de la résine n'est pas terminée lorsque le substrat est mis directement en contact avec le plateau chauffant ce qui mène à la formation des étincelles.

Pour décorrélérer l'influence de chaque chimie (N₂H₂, O₂ et CF₄), des expériences complémentaires ont été menées avec la dose 1E15 atomes/cm² (TABLEAU 2). Dans tous les cas, le phénomène de popping n'a pas eu lieu. En effet, les vitesses de retrait de la résine obtenues avec l'ajout de CF₄ sont telles que la résine est presque entièrement consommée au moment critique de forte montée en température.

TABLEAU 2. Observation du phénomène de popping pendant le procédé de retrait d'une résine épaisse implantée avec du phosphore à 80 keV 1E15 at/cm² en fonction du plasma utilisé

Chimie utilisée		Dose d'implantation (atomes/cm ²)	Fin de retrait de la résine
		1E15	Temps total (s)
Avec CF ₄	O ₂ /N ₂ H ₂ /CF ₄	Pas de popping	70 s
	N ₂ /O ₂ /CF ₄	Pas de popping	75 s
	O ₂ /CF ₄	Pas de popping	82 s

D'après les résultats présentés ci-dessus, une des solutions permettant de s'affranchir du problème de popping pendant le retrait de la résine par plasma est d'ajouter du CF_4 au mélange gazeux. Cet ajout est efficace car il permet de consommer plus rapidement la croûte [5] [6]. Par contre, son utilisation est à limiter au maximum car elle induit de forte consommation en substrat et un phénomène appelé « pitting » (FIGURE 11). Cela correspond à une forte consommation de silicium observée principalement dans les régions fortement exposées au radicaux fluorés [7].

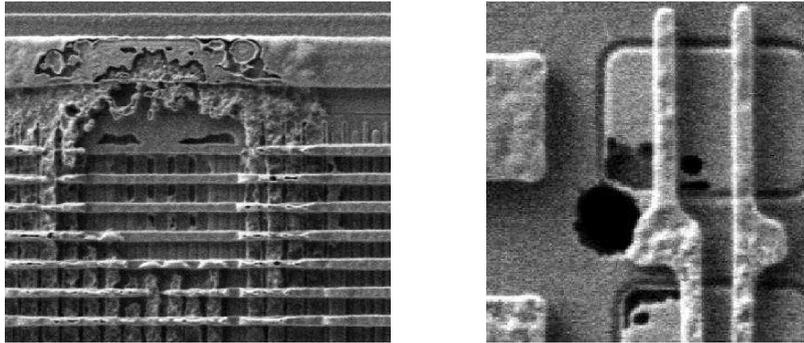


FIGURE 11 .Exemples de pitting observés sur substrat silicium après un retrait plasma avec CF_4 (données internes ST)

II.B.3. Cas des chimies dérivées

L'effet des chimies dérivées sur le phénomène de popping est aussi étudié ici. Pour les chimies réductrices, seule la chimie He/H_2 a pu être utilisée. Les résultats obtenus (FIGURE 12) sont très similaires à ceux de N_2H_2 (FIGURE 1). On observe des traces de bulles de résine qui ont explosé pendant le procédé de retrait laissant des résidus sur le substrat.

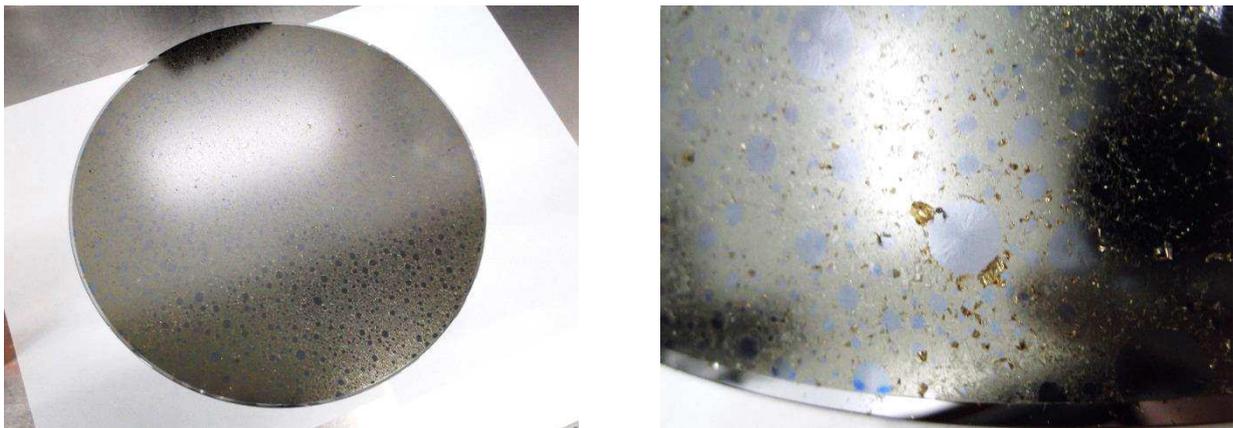


FIGURE 12. Observation des bulles de résine formées par le popping pendant le retrait de la résine implantée ($P 80 \text{ keV } 1\text{E}15 \text{ at/cm}^2$) par un plasma He/H_2

Pour les chimies oxydantes O_2/He et O_2/Ar , les résultats sont semblables à ceux obtenus avec O_2/N_2 à savoir l'apparition du popping pour la dose la plus forte. Par contre, le comportement de la résine avec la chimie N_2O diffère : le popping est observé pour les deux

valeurs de dose mais plutôt vers le centre de la plaque. De plus, les traces du phénomène sont bien visibles aussi bien macroscopiquement que microscopiquement à la fin du procédé de retrait plasma (FIGURE 13).

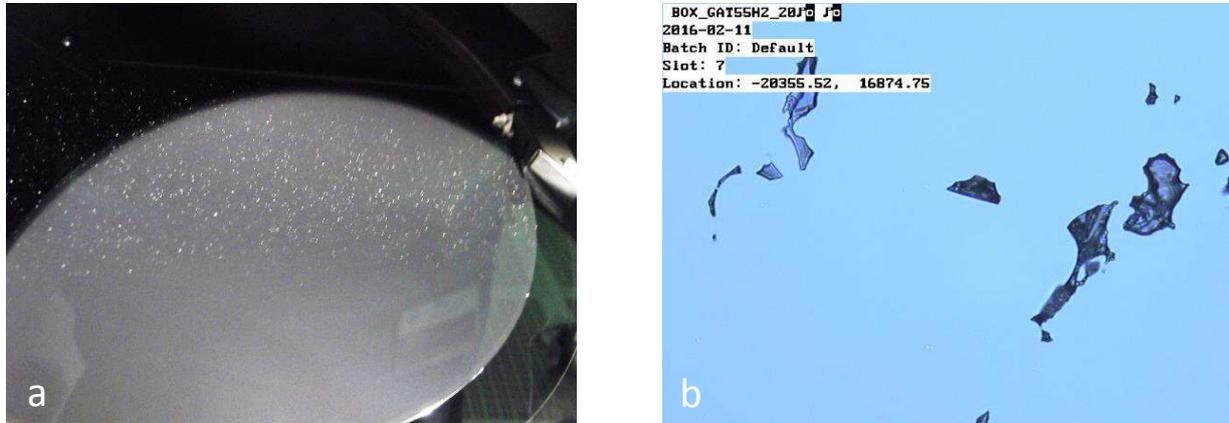


FIGURE 13. Observations a) macroscopique et b) microscopique de la plaque après un retrait de la résine épaisse implantée (P 80 keV 1E15 atomes/cm²) par un plasma N₂O

Les observations du phénomène de popping avec les différentes chimies rejoignent les résultats obtenus au chapitre 3 sur les vitesses de retrait de la résine. En effet, le popping apparaît principalement pour les chimies réductrices qui consomment la résine implantée et non implantée beaucoup moins rapidement. Pour les chimies oxydantes qui consomment la croûte plus vite, le phénomène de popping n'est observé que pour les valeurs de dose plus importantes avec lesquelles la croûte sera retirée plus lentement car plus réticulée et plus dense.

III. Effet des paramètres l'implantation sur le popping

Les paramètres d'implantation influencent directement l'épaisseur et la densité de la croûte formée en surface de la résine. Plus celle-ci sera épaisse et dense, plus elle sera difficile à retirer par le procédé plasma avant d'atteindre la température critique de popping. Dans cette partie, le but est de caractériser la résine pour comprendre les modifications induites par l'implantation et de corrélérer ces changements avec le popping.

III.A. Influence de l'énergie

Les caractérisations effectuées au chapitre 3 sur la résine fine ont montré une influence de l'énergie d'implantation sur l'épaisseur de la croûte. Les conditions d'implantation utilisées pour la résine fine ont donc été comparées à celles utilisées pour la résine épaisse (TABLEAU 3).

Les résultats montrent qu'il y a une influence de l'énergie d'implantation sur le phénomène de popping. En effet, pour une dose d'implantation similaire, la résine épaisse implantée à 4 keV ne permet pas d'observer du popping. L'explication que l'on peut donner est

que l'épaisseur de la croûte est beaucoup plus faible (inférieure à 10 nm) et par conséquent celle-ci est consommée plus rapidement par le plasma. Au contraire avec une implantation à 80 keV, la croûte est plus épaisse (environ 200 nm) et est donc difficile à retirer par la chimie du plasma dans la gamme de température utilisée [8].

TABLEAU 3. Observation du phénomène de popping pendant le procédé de retrait plasma d'une résine épaisse implantée avec du phosphore avec différentes conditions d'implantation

Paramètres d'implantation	4 keV 1,5E15 at/cm ²	80 keV 1E15 at/cm ²	80 keV 5E15 at/cm ²
Chimie N ₂ H ₂	Pas de popping	Popping	Popping

III.B. Modification de la résine implantée en fonction de la dose

Des caractérisations ont ensuite été menées pour comprendre les différences observées entre les doses de 1E15 et 5E15 atomes/cm² qui peuvent expliquer l'impact sur le popping. Il s'agit notamment de comprendre les modifications induites dans la croûte qui la rendent plus difficile à retirer par le plasma.

De même que pour la résine fine caractérisée au chapitre 3, la première chose à comparer entre ces deux doses est l'épaisseur de la croûte formée pendant l'implantation. En effet, cette épaisseur a une influence directe sur le temps nécessaire pour retirer la croûte et donc sur le phénomène de popping. Cependant, les épaisseurs de croûte n'ont pas pu être mesurées grâce à des observations au MET comme pour la résine fine. En effet, aucune différence de contraste entre la croûte et la résine non modifiée n'a pu être décelée car les dopants et donc les modifications induites dans la résine sont répartis sur une épaisseur importante. L'analyse chimique par EDX a permis d'obtenir tout de même des informations sur cette croûte (FIGURE 14).

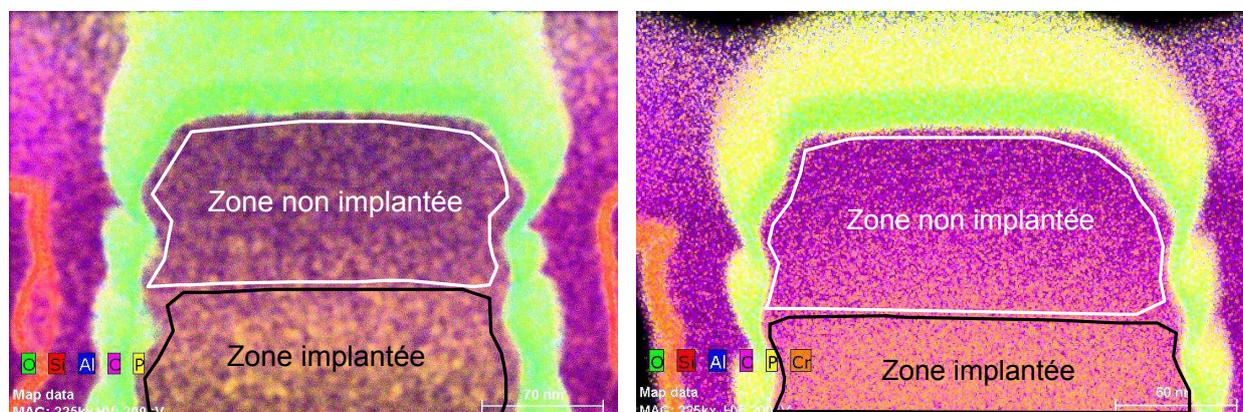


FIGURE 14. Analyse chimique EDX de la croûte obtenue sur des motifs de résine implantée avec du phosphore à 80 keV et une dose de a) 1E15 et b) 5E15 atomes/cm²

Pour les deux valeurs de dose utilisées, il est possible d’observer deux zones distinctes à la surface des motifs de résine représentés sur la *FIGURE 14* : une zone implantée en profondeur et une non implantée à la surface. Cette zone non implantée à la surface du motif de résine mesure 100 nm pour la dose 1E15 et 90 nm pour 5E15 atomes/cm². Ces observations correspondent bien au modèle proposé par Smith sur la *FIGURE 15*.

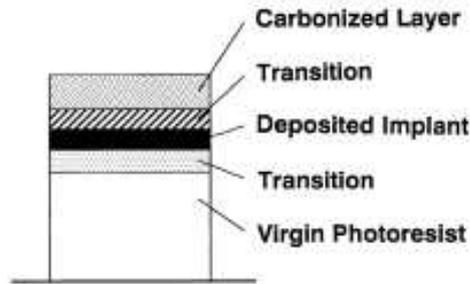


FIGURE 15. Modèle de la résine implantée proposé par Smith [4]

L’analyse chimique a aussi permis de déterminer la quantité de phosphore présent dans chacune des zones pour les deux échantillons (*TABLEAU 4* et *FIGURE 16*). Cette quantification permet bien de vérifier l’existence de deux zones distinctes notamment une zone beaucoup moins implantée à la surface. De plus, la quantité de phosphore présent dans chaque zone dépend bien de la dose implantée au départ. Il s’agit donc ensuite de déterminer les changements induits dans la résine par cette quantité de phosphore.

TABLEAU 4. Composition en phosphore des différentes zones observées sur les motifs de résine implantée selon la dose d’implantation

Dose de phosphore implanté	Zone « non implantée »	Zone implantée
1E15 at/cm ²	0,02 %	0,06 %
5E15 at/cm ²	0,06 %	0,26 %

Les analyses chimiques ont également permis de déterminer le profil de carbone dans la résine (*FIGURE 16*). Une différence de composition en carbone dans la croûte est observée entre les doses 1E15 et 5E15 at/cm² mais il n’est pas possible de conclure à ce stade à cause de la contamination carbonée induite lors de l’analyse.

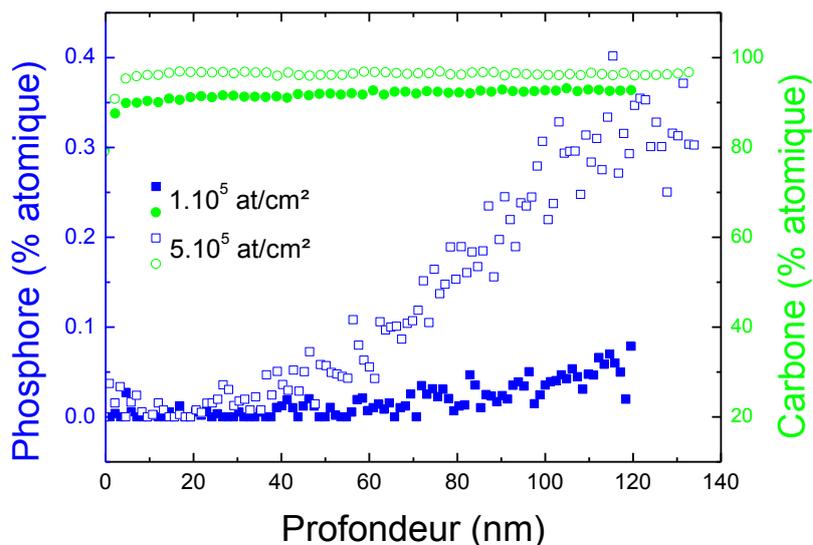


FIGURE 16. Profils du carbone et du phosphore dans la résine implantée (pour deux doses d'implantation) obtenus à partir des analyses chimiques EDX

Pour analyser plus finement les différences de modifications induites par l'implantation dans la résine, des analyses ToF-SIMS ont été menées. Les profils de carbone, d'hydrogène et de phosphore ont donc été comparés pour les deux valeurs de dose étudiées (FIGURE 17). Les résultats obtenus sur le carbone sont confirmés : la teneur en carbone à la surface de la résine est plus importante pour une dose d'implantation plus élevés. Les analyses permettent également de voir dans les deux cas une augmentation de la quantité de carbone dans les 250 premiers nm de la résine. Cette observation permet notamment de déterminer l'épaisseur de la croûte qui est donc de 250 nm pour les deux valeurs de dose. Ce n'est donc pas l'épaisseur de croûte qui permet d'expliquer que la vitesse de retrait soit plus faible à forte dose et donc que le phénomène de popping soit observé.

Sur la FIGURE 17, on observe le phénomène inverse pour l'hydrogène à savoir une diminution de la quantité d'hydrogène à la surface. Cette diminution est plus forte à forte dose dans la zone implantée.

Finalement, les analyses ToF-SIMS ont permis de montrer une carbonisation et une légère déshydrogénation de la croûte avec la dose de $5E15$ atomes/cm² plus prononcées que pour la dose $1E15$ at/cm² ce qui constitue une première explication à la vitesse d'attaque plus faible à forte dose. De plus, cette zone riche en carbone forme un film rigide et cassant qui est imperméable et hermétiques aux espèces volatiles [4].

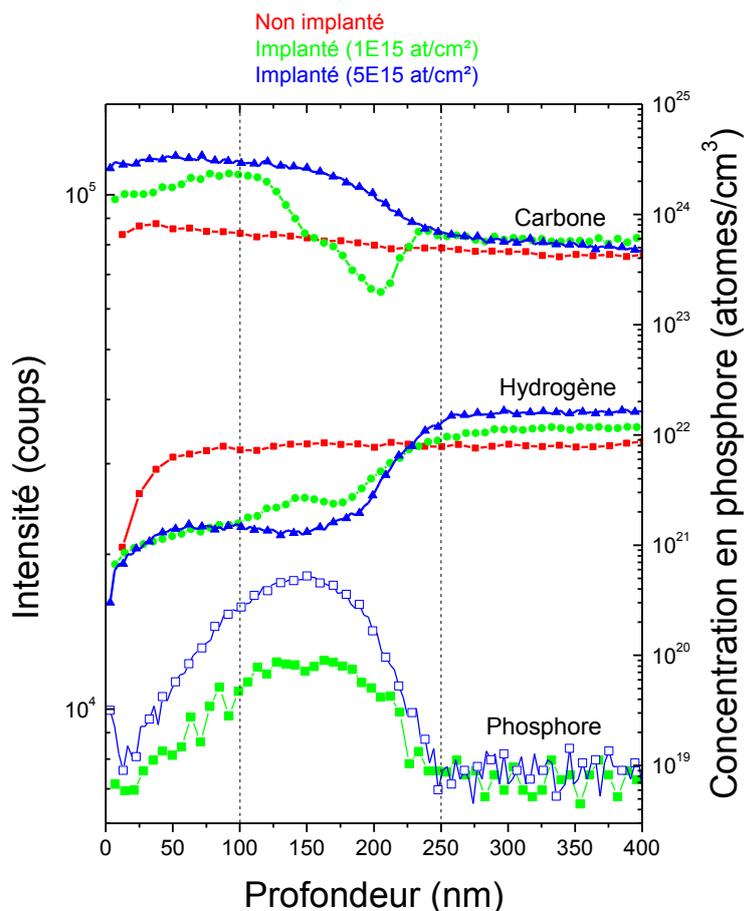


FIGURE 17. Analyses ToF-SIMS de la résine implantée en fonction de la dose de phosphore

En complément des analyses ToF-SIMS, de la spectroscopie infrarouge utilisant la technique de l'ATR a été utilisée (FIGURE 18). Les résultats indiquent une modification des groupements OH/H₂O entre 3100 et 3600 cm⁻¹ et notamment une forte diminution pour le groupe hydroxyl entre 3300 et 3600 cm⁻¹ pour la dose la plus forte [9]. Par contre, on observe une diminution des groupes fonctionnels de la résine pour les deux doses à savoir les groupes CH₂/CH à 2923cm⁻¹, CH₃ à 2960 cm⁻¹ et CH₂ à 2850 cm⁻¹ mais aussi toutes les liaisons C-O entre 1150 et 1250 cm⁻¹ mais dans une moindre mesure et les groupements caractéristiques des cycles benzéniques entre 1512 et 1610 cm⁻¹. De même les groupes CH attribués aux cycles benzéniques (2025 cm⁻¹) [10] ont complètement disparu.

La deuxième différence entre les deux doses étudiées se situe au niveau des liaisons multiples entre des atomes de carbone. En effet, une nouvelle contribution à 2100 cm⁻¹ apparaît surtout pour l'échantillon implanté à 5E15 atomes/cm². Ce pic peut être attribué aux liaisons C≡C en position terminale [9] ou C=C=C/C=C=O [10]. Il n'est pas possible de valider le fait que des liaisons triples soient formées car les liaisons CH associées (3320 cm⁻¹ [9]) sont noyées dans le pic de OH/H₂O. Dans tous les cas, ce pic traduit un phénomène de réticulation de la

résine à forte dose. Une seconde contribution est détectée vers 2330 cm^{-1} mais il est difficile de conclure car elle se trouve dans la même zone que les liaisons C-O attribuées à CO_2 .

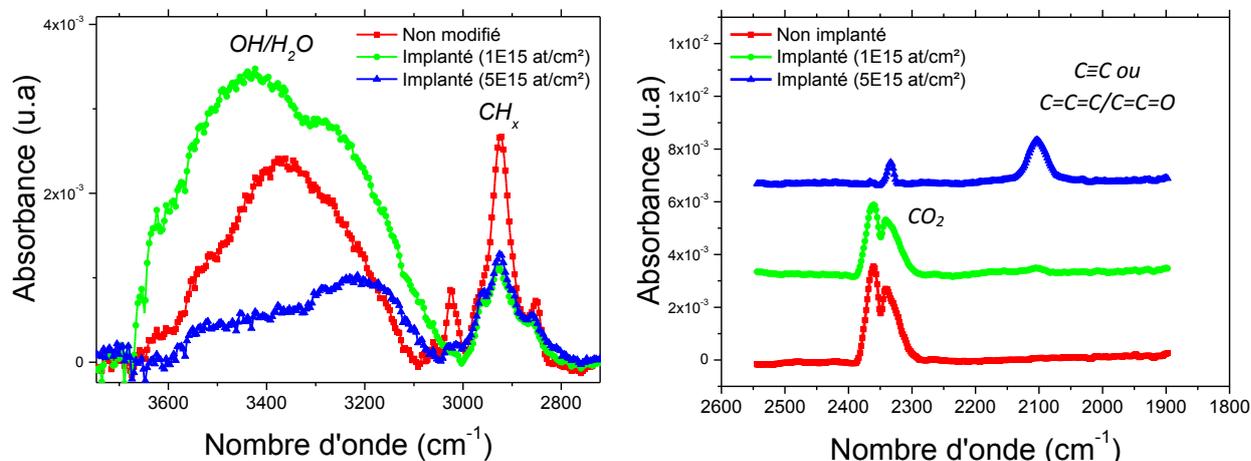


FIGURE 18. Spectres ATR obtenus sur des échantillons de résine implantée avec du phosphore

Pour vérifier ces résultats, de la spectroscopie infrarouge en transmission a été réalisée (FIGURE 19). Seule la première contribution à 2100 cm^{-1} a été aussi observée avec la dose la plus forte uniquement. Cela confirme la formation de liaisons multiples avec une dose de 5E15 atomes/cm². Cette observation permet donc de dire que la résine est plus fortement réticulée à forte dose et qu'elle est donc plus difficile à retirer par les chimies plasma ce qui explique le phénomène de popping observé pendant le procédé de retrait plasma.

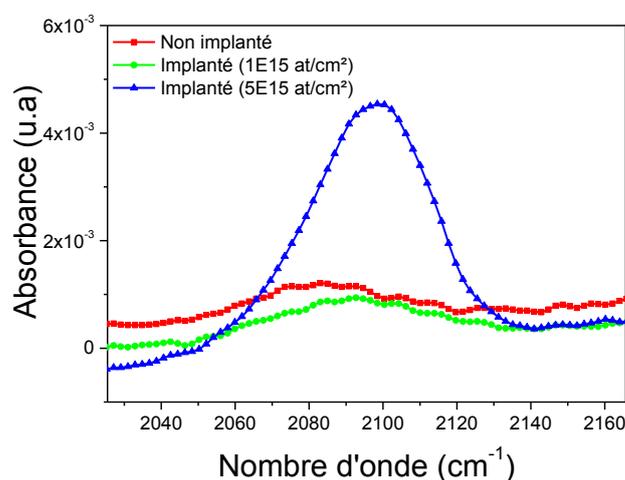


FIGURE 19. Spectres T-FTIR obtenus sur des échantillons de résine implantée avec du phosphore

D'autres modifications permettent aussi d'expliquer ce phénomène. Le début des courbes XRR (FIGURE 20) permet de voir une différence entre la résine non implantée et les résines implantées avec du phosphore. En effet, le décalage de la valeur de l'angle critique traduit une augmentation de la densité pour les résines modifiées. Cependant, les valeurs

obtenues pour les deux doses sont très proches et ne permettent donc pas de d'expliquer les différences de comportement vis-à-vis du popping.

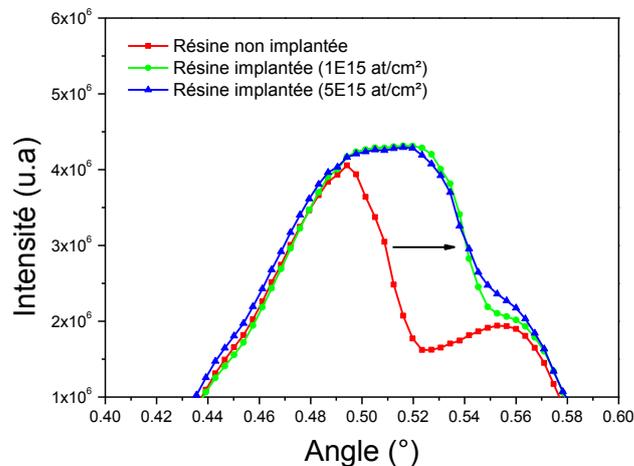


FIGURE 20. Début de la courbe XRR obtenue sur résine non implantée et implantée avec du phosphore

Des essais de nanoindentation ont également été réalisés afin de déterminer les propriétés mécaniques (dureté et module d'Young) de la résine implantée ou non. Contrairement aux caractérisations de la résine fine faites au chapitre 3 où l'utilisation de l'AFM était nécessaire pour effectuer les essais mécaniques, la méthode de nanoindentation standard a pu être utilisée sur la résine épaisse (FIGURE 21).

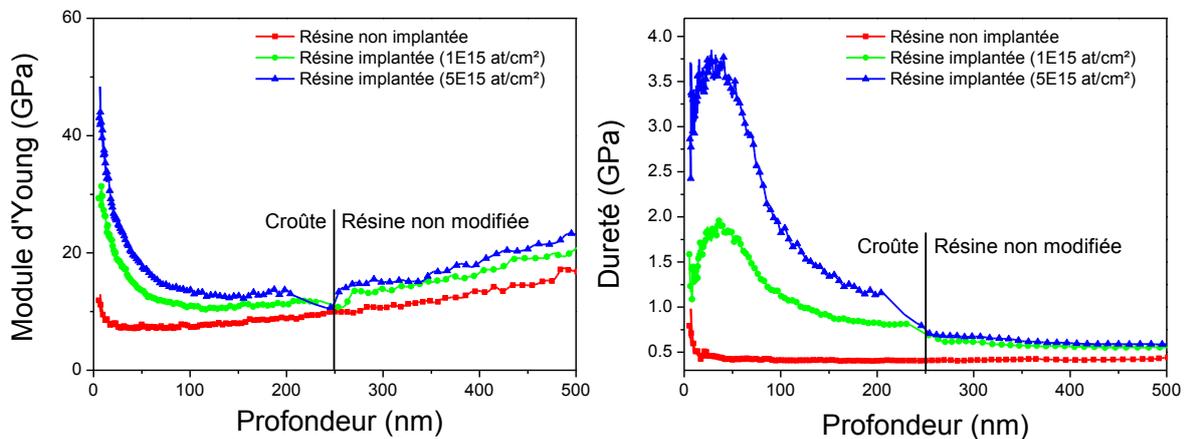


FIGURE 21. Courbes du module d'Young et de la dureté en fonction de la profondeur de la résine obtenues par nanoindentation

Pour interpréter les courbes de module d'Young, la méthode habituellement utilisée sur les matériaux homogènes est de faire une régression polynomiale au début de la courbe et de prendre l'ordonnée à l'origine de cette modélisation. Compte tenu du gradient induit par le profil des dopants dans la croûte que l'on cherche à étudier, cette méthode ne peut pas être appliquée pour déterminer une valeur de module d'Young précise. Cependant, il est possible de comparer les modules d'Young obtenus sur les échantillons pour une profondeur donnée

afin d'avoir une tendance (TABLEAU 5). Si on se place à 80 nm de profondeur soit dans la zone supérieure non implantée de la croûte, la valeur de module d'Young augmente de 56% pour une implantation à 1E15 atomes/cm² par rapport à la résine non implantée et elle double pour la dose 5E15 atomes/cm². Il y a donc une différence de 20% sur les valeurs de module d'Young entre les deux valeurs de doses.

Pour la dureté, on compare les valeurs maximales obtenues sur les courbes et reportées dans le TABLEAU 5. L'impact de l'implantation sur la dureté est encore plus important que sur le module d'Young. En effet, elle est 4,5 fois plus forte pour la dose 1E15 atomes/cm² par rapport à la résine non implantée et 8,7 fois pour 5E15 atomes/cm². De fait, la dureté est deux fois plus importante pour l'échantillon implanté à 5E15 at/cm² par rapport à 1E15 at/cm².

TABLEAU 5. Valeurs de module d'young et de dureté obtenues par nanoindentation pour une résine implantée ou non

Implantation	Module d'Young à 80nm (GPa)	Dureté maximale (GPa)
Non implanté	7,3	0,44
1E15 atomes/cm ²	11,4	1,90
5E15 atomes/cm ²	14,2	3,70

Finalement, les essais mécaniques effectués sur des échantillons implantés ont permis de voir des différences entre les deux doses utilisées en particulier sur la dureté. Ceci permet de comprendre que la croûte implantée à plus forte dose est plus difficile à attaquer par les chimies plasma et donc pourquoi le popping apparait dans ce cas.

Conclusion et perspectives

Malgré son efficacité pour retirer les résidus et la faible consommation en substrat qu'elle induit, la chimie N_2H_2 ne peut pas être utilisée dans tous les cas pour retirer une résine après implantation. En effet, cette chimie est très sensible au phénomène de popping qui est dû à la volatilisation d'espèces présentes dans la résine non modifiée sous l'effet de la température et qui ne peuvent pas traverser la croûte. La pression augmente donc localement ce qui mène à l'explosion de la croûte et donc à des problèmes de défektivité sur le substrat et dans l'équipement. Pour éviter ce phénomène, un compromis doit être trouvé entre la température et la vitesse de retrait de la croûte : il faut que la croûte soit retirée avant que la température de popping ne soit atteinte.

Pour éviter ce problème, il est possible de modifier le procédé de retrait plasma en changeant la chimie utilisée afin de retirer la croûte plus rapidement. Les chimies à base d'oxygène et/ou de CF_4 sont donc à privilégier. En effet, les chimies à base d'hydrogène gravent lentement la croûte ce qui explique le popping observé systématiquement avec cette chimie

L'étude de ce phénomène a permis de montrer que le popping dépend beaucoup des conditions d'implantation et que plus les conditions sont agressives en terme d'énergie et de dose, plus le risque de popping est élevé. En effet, plus l'énergie est importante, plus l'épaisseur de croûte sera grande et donc plus longue elle sera à retirer. De plus, à forte dose, des caractérisations de la résine implantée ont permis d'observer une carbonisation et une déshydrogénation plus importantes ainsi que la formation de liaisons multiples dans la croûte. Des essais mécaniques ont également permis de montrer une augmentation de la dureté de la croûte à forte dose ce qui la rend encore moins perméable aux espèces volatiles et favorise donc le popping [7].

D'autres paramètres non étudiés dans ce chapitre peuvent avoir une grande influence sur le phénomène de popping notamment l'espèce implantée [7] et la taille des motifs de résine présents sur la plaque [2]. En effet, dans le cas où de larges zones du substrat sont recouvertes de résine (faible taux d'ouverture), les flancs de motif d'où peuvent s'échapper les espèces volatiles sont restreints ce qui favorise le popping. Au contraire, lorsque les zones protégées sont plus petites, ces espèces s'échappent plus facilement.

La première solution qui peut être utilisée est de baisser la température du procédé de retrait par plasma ce qui va tout de même entraîner une diminution de la vitesse de retrait de la résine [1] [8]. La rampe de température utilisée dans cette étude pour baisser la température n'a pas été suffisante pour éviter le popping. L'utilisation de CF_4 s'avère également efficace mais d'autres problèmes apparaissent comme le pitting ou la forte consommation en substrat.

D'autres solutions sont donc encore à expérimenter comme par exemple le traitement UV [1], le recuit [1] [7] de la résine avant l'implantation ou encore la mise en place d'un temps d'attente limité entre l'étape d'implantation et le retrait de la résine [2]. Compte tenu des résultats obtenus avec l'ajout de CF_4 , il serait également possible d'envisager un procédé de retrait en plusieurs étapes en commençant par le retrait de la croûte par une étape contenant du CF_4 .

Une autre solution en plusieurs étapes proposée par Kikuchi est de commencer par attaquer la croûte par un procédé de « reactive ion etching » (RIE) durant lequel la plaque est bombardé par les ions présents dans le plasma. Le reste de la résine non modifiée est ensuite retirée par un retrait plasma classique [4].

Références utilisées dans le chapitre 5

- [1] J. I. McOmber and R. S. Nair, “Development of a process to achieve residue-free photoresist removal after high-dose ion implantation,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 55, no. 1, pp. 281–286, 1991.
- [2] I. L. Berry III *et al.*, “Photoresist strip challenges for advanced lithography at 20nm technology node and beyond,” presented at the Proc. SPIE, 2012, vol. 8328, p. 83280J.
- [3] M. N. Kawaguchi, J. S. Papanu, B. Su, M. Castle, and A. Al-Bayati, “Surface characterization of ion-enhanced implanted photoresist removal,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 24, no. 2, pp. 657–663, 2006.
- [4] M. Kikuchi and R. Bersin, “A Dry Process for Stripping As+ Ion-Implanted Photoresist,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 31, no. 6S, p. 2035, Jun. 1992.
- [5] S. Luo, O. Escorcía, D. Mattson, C. Waldfried, D. Roh, and I. Berry I., “Study of Controlled Oxygen Diffusion Approaches for Advanced Photoresist Strip,” *Diffus. Defect Data Part B Solid State Phenom.*, vol. 187, pp. 93 – 6, 2012.
- [6] K. Kinoshita and P. Engesser, “Stripping of High-Dose Ion-Implanted Photoresist Using a Combination of Dry and Wet Single-Wafer Processing,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 2, no. 3, pp. Q34–Q39, 2013.
- [7] W. K. Chin *et al.*, “Boundary conditions and solution for Si and poly-Si pitting defects induced by ion implanted PR popping during dry strip process,” in *IEEE International Symposium on Semiconductor Manufacturing*, Piscataway, NJ, USA, 2005, pp. 208 – 11.
- [8] L. Diao, S. Ross, B. Elliston, L. Hou, and A. Kadavanich, “Novel strip process strategy for metal gate,” *ECS Trans.*, vol. 44, no. 1, pp. 369 – 76, 2012.
- [9] Koji Nakanishi and Philippa H. Solomon, *Infrared absorption spectroscopy. Second edition*. Holden-Day, 1977.
- [10] D. Tsvetanova *et al.*, “Degradation of 248 nm Deep UV Photoresist by Ion Implantation,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 8, pp. H785–H794, 2011.

Chapitre 6

Etude du phénomène de blistering

<i>I. Description du phénomène</i>	159
I.A. Caractérisation des blisters et impact des paramètres d'implantation.....	160
<i>I.A.1. Impact de l'espèce implantée</i>	160
<i>I.A.2. Impact de la dose d'implantation</i>	163
<i>I.A.3. Influence de l'énergie d'implantation</i>	164
I.B. Discussion sur le mécanisme de formation des blisters	165
<i>II. Les solutions permettant de retarder la formation des blisters</i>	170
II.A. Optimisation du procédé plasma.....	170
II.B. Modification de l'intégration : ajout d'une couche d'oxyde.....	172
II.C. Pré-amorphisation du substrat.....	173
<i>Conclusions and perspectives</i>	176
<i>Références utilisées dans le chapitre 6</i>	177

Un des critères importants du procédé de retrait de la résine par plasma est de le faire efficacement sans laisser de résidus ni de défauts à la surface de la plaque. L'évaluation de différentes chimies pouvant être utilisées pour le retrait de la résine a été faite dans les chapitres précédents : les vitesses de retrait ainsi que les consommations en substrat ont été présentées au chapitre 3 tandis que leur efficacité vis-à-vis des résidus a été évaluée au chapitre 4. Les résultats ont montré que les meilleures performances en termes de retrait de la résine et de consommation du substrat sont obtenues en utilisant la chimie N_2H_2 (mélange contenant 3% de H_2). Cependant, lorsque cette chimie est utilisée, des défauts ressemblants à des bulles appelés "blisters" sont observés dans les zones implantées après un ou plusieurs procédés plasma.

Dans ce chapitre, des analyses sont faites pour comprendre la formation de ces bulles. Il sera notamment montré que ces défauts sont dus à la diffusion d'hydrogène dans le substrat et à son accumulation dans la partie amorphisée du silicium. L'effet des paramètres d'implantation (espèce implantée, énergie et dose) est étudié et mis en parallèle avec des simulations réalisées grâce au logiciel SRIM [1] afin de mieux comprendre les phénomènes observés. Enfin, plusieurs solutions sont proposées pour éviter ou retarder la formation des blisters.

I. Description du phénomène

De nombreuses opérations de retrait de résine par plasma interviennent dans l'enchaînement des étapes de fabrication des technologies CMOS. Elles sont utilisées après différentes étapes telles que l'implantation, la gravure mais aussi de remise à zéro en cas de problème pendant le procédé de lithographie.

Lors de ces retraits de résine implantée, la chimie N_2H_2 est souvent utilisée pour limiter la consommation du substrat. Un problème a été rencontré lorsque plusieurs procédés plasma à base d'hydrogène sont cumulés. En effet, des défauts en forme de bulles appelés "blisters" sont formés dans les zones implantées comme présenté sur la *FIGURE 1*. Ces défauts ne sont pas observés avec des chimies oxydantes comme O_2/N_2 .

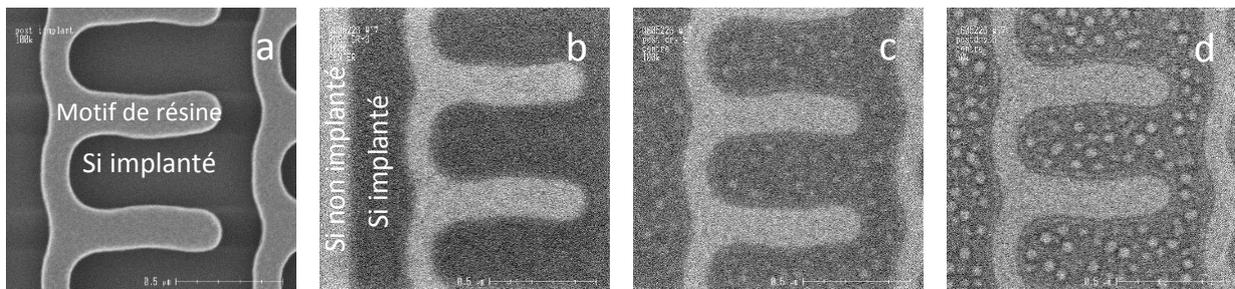


FIGURE 1. Observations en vue de dessus des motifs après a) implantation de phosphore à 4 keV et après b) 4 c) 5 et d) 6 procédés de retrait avec la chimie N_2H_2 . Les blisters sont observés dans ce cas après 5 procédés de retrait plasma.

Dans toute cette étude, les blisters n'ont jamais été observés directement après l'étape d'implantation. Seule la présence d'une zone implantée ayant subi plusieurs étapes de nettoyage successives permet la formation de ces défauts. Dans un premier temps, l'interaction entre les paramètres d'implantation et l'étape de nettoyage en N_2H_2 a été étudiée pour mieux appréhender le phénomène de formation des « blisters ».

1.A. Caractérisation des blisters et impact des paramètres d'implantation

Dans cette partie, l'impact des conditions d'implantation sur la formation des blisters est étudié et un parallèle est fait entre les résultats expérimentaux et les données issues de simulations SRIM à propos des défauts générés par l'implantation dans le substrat silicium.

1.A.1. Impact de l'espèce implantée

La formation des blisters a été étudiée après une implantation de phosphore ou d'arsenic (TABLEAU 1). Pour des valeurs d'énergie et de dose d'implantation similaires (4keV $2E15$ atomes/cm²), les défauts apparaissent plus rapidement avec le phosphore qu'avec l'arsenic dans les zones implantées (comme représenté dans la FIGURE 2). Ceci montre que l'espèce implantée a un impact sur la formation des blisters.

TABLEAU 1. Observation des blisters en fonction du nombre de procédés utilisant la chimie N_2H_2 et de l'espèce implantée pour des mêmes valeurs de dose et d'énergie (x indique l'observation des blisters)

Conditions d'implantation	Nombre de procédés N_2H_2							
	1	2	3	4	5	6	7	8
P		x	x	x	x	x	x	x
As					x	x	x	x

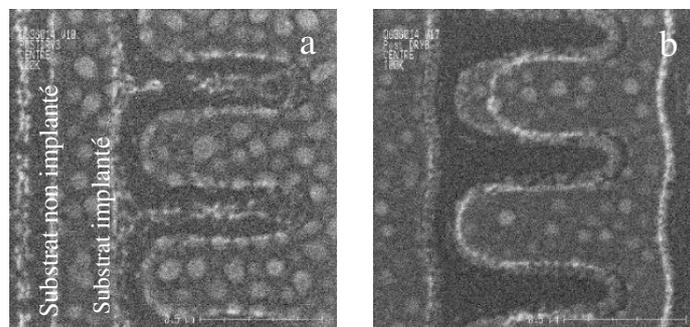


FIGURE 2. Observation en vue de dessus au MEB-CD des blisters obtenus après a) une implantation P et 3 procédés N_2H_2 ; b) une implantation As et 8 procédés N_2H_2

Des vues en coupe ont été réalisées sur les zones présentant des blisters après l'étape d'implantation et le cumul de plusieurs procédés de retrait avec N_2H_2 (FIGURE 3). Deux zones peuvent être distinguées aussi bien avec l'implantation phosphore qu'arsenic : une zone d'environ 15 nm d'épaisseur composée de silicium amorphisé (a-Si) à cause de l'implantation et la zone de silicium cristallin (c-Si). Les blisters sont clairement présents dans la partie amorphisée. Ce résultat est en accord avec d'autres études qui ont identifié les blisters dans les zones avec la plus forte densité de défauts [2][3][4].

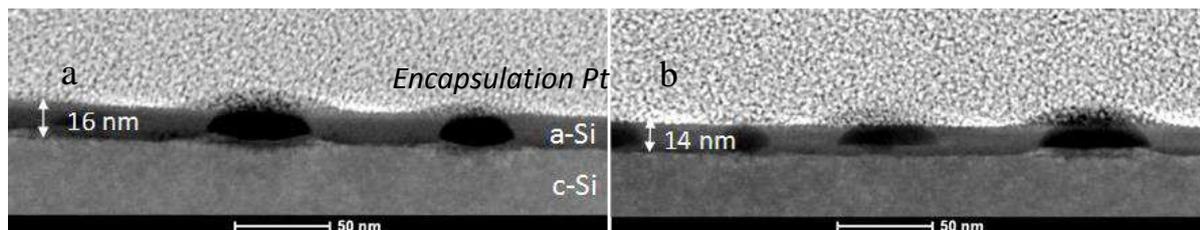


FIGURE 3. Vue en coupe (MET) de la surface du substrat après a) une implantation P et 2 procédés N_2H_2 b) une implantation As et 6 procédés N_2H_2

Des simulations SRIM ont été réalisées en parallèle pour donner des tendances permettant d'expliquer les différences observées entre les deux types d'implant (As ou P). Les simulations permettent notamment d'obtenir le profil des dopants dans les substrats ainsi que les profils de défauts créés par l'implantation. Le logiciel permet en effet de calculer le nombre d'atomes de Si déplacés par rapport à leur position cristallographique initiale et on les appelle « silicium recoil ». Les profils de concentration en « silicium recoil » ont donc pu être simulés (FIGURE 4). Ces données donnent une indication sur le nombre de défauts générés dans le réseau cristallin du silicium et donc sur le niveau d'amorphisation du substrat. De plus, l'épaisseur de silicium amorphisé pour chaque condition d'implantation peut également être estimée en considérant le silicium comme amorphe au-delà d'un certain nombre d'atomes de silicium déplacés (ici $3,6 \cdot 10^{21}$ Si recoil/cm³) comme représenté sur la FIGURE 4. Ces simulations montrent que pour des conditions d'implantation similaires, le niveau d'amorphisation est supérieur de 30% pour l'arsenic par rapport au phosphore tandis que l'épaisseur de silicium amorphisé est légèrement plus fine (14 nm contre 18,6 nm). Ces épaisseurs ont également été confirmées par les vues en coupe présentées en FIGURE 3.

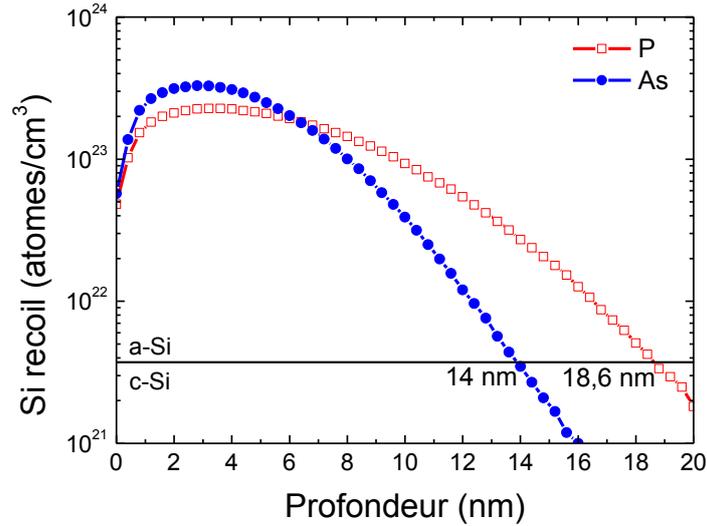


FIGURE 4. Simulations SRIM des profils de Si recoils après une implantation P ou As à une énergie de 4 keV et une dose de $2E15$ atomes/cm²

Une étude des défauts créés dans le substrat pendant l'implantation a également été menée afin de rechercher des différences notamment structurales qui pourraient expliquer le comportement différent des blisters en fonction du type d'implant. Pour cela, des observations MET avec une haute résolution ont été réalisées (FIGURE 5) sur des échantillons après l'étape d'implantation. En accord avec les simulations précédentes, le substrat implanté avec du phosphore est moins amorphisé que lorsqu'il est implanté avec l'arsenic.

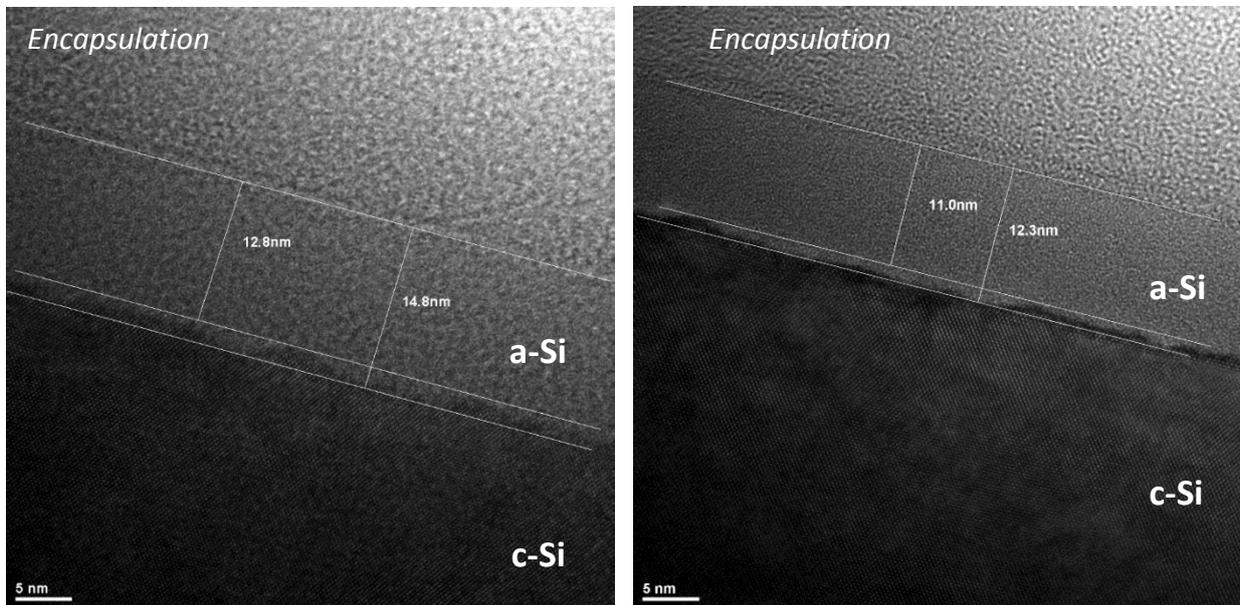


FIGURE 5. Vue en coupe (MET Haute Résolution) de la surface du substrat après a) une implantation P b) une implantation As

Il n'a pas été possible de quantifier le taux d'amorphisation des substrats en fonction de l'implantation arsenic ou phosphore. En effet, les doses utilisées dans cette étude amorphisent beaucoup le silicium et la mesure du taux de cristallinité par spectroscopie Raman par exemple devient impossible. Des expériences de photoluminescence à froid ont également été menées afin de détecter des différences au niveau des types de défauts générés par l'implantation phosphore ou arsenic. Aucune différence significative n'a pu être observée dans les spectres obtenus ce qui indique que les défauts créés dans le substrat par l'arsenic et le phosphore sont de même nature.

Les résultats obtenus dans cette section suggèrent que la formation retardée des blisters avec l'arsenic peut être due à un niveau d'amorphisation supérieur et/ou une épaisseur amorphisée plus fine. De fait, il est important de déterminer lequel de ces deux paramètres est le plus influent en étudiant l'impact de l'énergie d'implantation et de la dose sur la formation des blisters.

1.A.2. Impact de la dose d'implantation

L'impact de la dose d'arsenic sur la formation des blisters est présenté dans le *TABLEAU 2*. Il apparaît que ce paramètre a une grande importance car avec une dose d'arsenic de $1E15$ atomes/cm², les blisters apparaissent dès le premier retrait à base de N₂H₂. Par contre, lorsque la dose est deux fois plus importante, ils n'apparaissent qu'après 6 procédés.

TABLEAU 2. Observation des blisters en fonction du nombre de procédés de N₂H₂ et de la valeur de dose d'arsenic implanté (x indique que des blisters sont observés)

Conditions d'implantation	Nombre de procédés de N ₂ H ₂							
	1	2	3	4	5	6	7	8
As 3 keV 2E15 at/cm ²						x	x	x
As 3 keV 1E15 at/cm ²	x	x	x	x	x	x	x	x

Les profils de « Si recoil » ont également été simulés pour ces conditions d'implantation (*FIGURE 6*) et les valeurs d'épaisseur amorphisée extraites de ces données sont résumées dans le *TABLEAU 3*. Ces résultats montrent que les épaisseurs amorphisées sont très proches pour les deux doses contrairement au taux d'amorphisation qui varie fortement. On peut alors dire que la formation des blisters est principalement influencée par le taux d'amorphisation plutôt que par l'épaisseur amorphisée. Plus le silicium est amorphisé, plus les blisters se forment tardivement. Ces résultats seront discutés dans la section suivante.

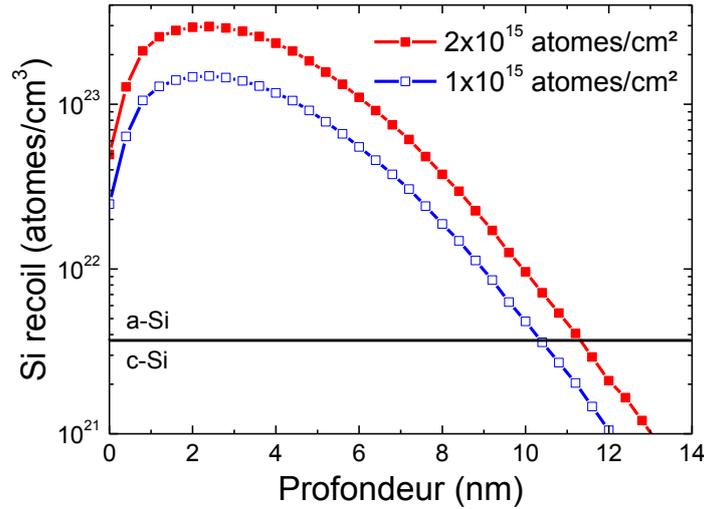


FIGURE 6. Simulations SRIM des profils de Si recoils dans le substrat en fonction de la dose d'implantation

TABLEAU 3. Epaisseur amorphisée déterminée par les simulations SRIM en fonction de la dose d'implantation

Conditions d'implantation	Epaisseur amorphisée (nm)
	Simulée
As 3 keV 2E15 at/cm²	11,4
As 3 keV 1E15 at/cm²	10,4

1.A.3. Influence de l'énergie d'implantation

L'impact de l'énergie d'implantation (3 keV, 4 keV and 5 keV) sur la formation des blisters est présenté dans le TABLEAU 4 dans le cas d'une implantation d'arsenic. Les blisters apparaissent légèrement plus tôt pour la valeur d'énergie la plus faible. Cependant, il n'y a pas de tendance claire et l'effet de l'énergie d'implantation sur les blisters s'avère donc être très limitée dans la gamme d'énergie choisie.

TABLEAU 4. Observation des blisters en fonction du nombre de procédés N₂H₂ et de l'énergie d'implantation utilisée (x indique que des blisters sont observés). Cas de l'implantation As.

Conditions d'implantation	Nombre de procédés N ₂ H ₂							
	1	2	3	4	5	6	7	8
As 5 keV 2E15 at/cm²							x	x
As 4 keV 2E15 at/cm²					x	x	x	x
As 3 keV 2E15 at/cm²						x	x	x

Les profils de concentration des « Si recoil » pour des énergies d'implantation de 3, 4 et 5 keV sont représentés sur la FIGURE 7 et les épaisseurs amorphisées extraites de ces profils

dans le TABLEAU 5. Ces résultats simulés montrent clairement que l'épaisseur amorphisée augmente comme attendu avec l'énergie d'implantation et que l'impact sur le taux d'amorphisation est très limité. Il n'y a donc pas de corrélation claire entre l'épaisseur amorphisée et l'apparition des blisters et l'épaisseur de Si amorphe n'est pas le paramètre qui influence le plus la formation des blisters dans la gamme de valeurs étudiées.

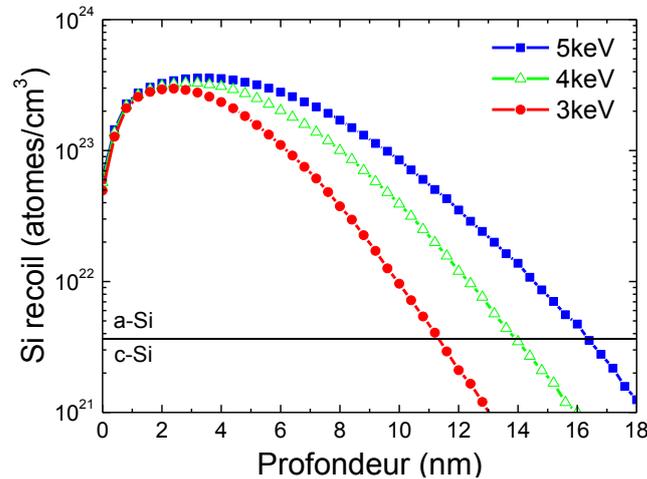


FIGURE 7. Simulations SRIM du profil de Si interstitiels dans le substrat Si en fonction de l'énergie d'implantation. Cas de l'arsenic

TABLEAU 5. Epaisseur de la couche amorphisée déterminée par les simulations SRIM en fonction de l'énergie d'implantation

Conditions d'implantation	Epaisseur amorphisée (nm)
	Simulée
As 5 keV $2E15$ at/cm ²	16,4
As 4 keV $2E15$ at/cm ²	14
As 3 keV $2E15$ at/cm ²	1,14

I.B. Discussion sur le mécanisme de formation des blisters

Les paragraphes précédents ont montré que l'apparition des blisters est favorisée lorsque le niveau d'amorphisation du silicium est plus faible. Ce résultat semble à première vue paradoxal car aucun blister n'a été observé sur un substrat cristallin exposé à des procédés de retrait plasma utilisant N_2H_2 . Il s'avère donc que les blisters apparaissent uniquement si le substrat est amorphisé mais leur formation est retardée si le substrat est plus fortement amorphisé.

Pour comprendre les mécanismes en jeu dans la formation des blisters, des analyses ToF-SIMS ont été réalisées sur trois types d'échantillons : un substrat implanté avec du phosphore et sans exposition au plasma qui sera utilisé comme référence (pas de blisters

observés), un substrat non implanté ayant subi deux traitements plasma (pas de blisters observés) et un substrat implanté ayant également subi les deux mêmes traitements plasma (blisters observés). Le but ici est d'évaluer la diffusion des espèces actives du plasma dans le substrat et de comparer ces phénomènes pour des substrats implantés ou non.

Les signaux ToF-SIMS correspondants à SiN^- et H^- ont été analysés pendant l'abrasion du substrat par un faisceau d'ions Cs^+ ce qui permet de pouvoir reconstruire les profils en profondeur de l'hydrogène et de l'azote (*FIGURE 8*). Les profils de concentration obtenus pour un substrat implanté sans traitement plasma sont utilisés comme référence.

Le mécanisme de diffusion de l'azote dans le silicium a déjà été étudié dans la littérature [5] [6] [7]. Le mécanisme communément admis pour le déplacement de l'azote met en jeu la rupture et la formation de liaisons entre les atomes N et les atomes de Si voisins. L'observation du profil de SiN^- est donc une bonne indication de la diffusion d'azote dans les échantillons. Malheureusement, l'utilisation d'un faisceau de Bi^+ pour l'analyse ToF-SIMS ne permet pas d'obtenir les profils N^- indiquant la présence de molécules N_2 dans les échantillons.

La *FIGURE 8.a* montre que le signal pour SiN^- est plus élevé pour les substrats exposés au plasma N_2H_2 ce qui indique que l'azote a diffusé dans le silicium pendant le procédé plasma. De plus, les profils obtenus pour les substrats implantés et non-implantés sont très similaires donc on peut dire que la diffusion d'azote dans le substrat ne dépend pas de l'amorphisation du silicium. Ces données ne permettent cependant pas de conclure au sujet de l'accumulation d'azote dans le substrat et de son impact sur la formation des blisters. On sait cependant grâce à la littérature que les molécules d' N_2 ont tendance à s'agglomérer dans les zones fortement contraintes comme le silicium amorphisé et diffusent ensuite hors du substrat sauf dans le cas où des défauts sont présents dans le réseau cristallin du silicium [5].

Un mécanisme similaire a été proposé dans la littérature pour la diffusion de H avec notamment la création de liaisons Si-H intermédiaires avec les atomes du substrat [8]. Dans cette étude, les profils correspondants à SiH^- and H^- ont été obtenus par ToF-SIMS et permettent de suivre respectivement la diffusion d'hydrogène et l'accumulation de molécules d' H_2 dans le substrat. Les profils de SiH^- sont très similaires à ceux obtenus pour H^- et ne sont donc pas présentés.

Les profils de l'hydrogène sont regroupés sur la *FIGURE 8.b*. Dans l'échantillon de référence, un faible niveau de H^- a été mesuré ce qui indique qu'il n'y a pas de molécules H_2 piégées dans le substrat [4] [9]. Dans le cas du substrat non implanté exposé au plasma, ni SiH^- ni H^- n'ont été détectés. Puisque la *FIGURE 8.a* a montré que l'azote diffuse dans le silicium cristallin il est fort probable que l'hydrogène pénètre également dans le réseau. De plus, plusieurs études ont déjà montré la capacité de l'hydrogène à diffuser dans le silicium aussi

bien amorphe que cristallin [10] [11]. L'explication apportée au fait que l'hydrogène ne soit pas détecté est que les atomes H diffusent et se recombinent dans le substrat pour former des molécules H₂ qui diffusent ensuite hors de celui-ci.

Enfin, les résultats obtenus sur un substrat implanté exposé au plasma et où les blisters ont été observés montre une accumulation significative de H⁻ et de SiH⁻ dans les 20 premiers nanomètres qui correspondent à la zone amorphisée du substrat. T. Höchbauer et al. ont montré que les défauts formés dans le substrat silicium agissent comme des pièges pour l'hydrogène and empêchent sa diffusion en profondeur [4]. De plus, le fait que l'hydrogène soit facilement piégé par les défauts tels que les liaisons pendantes, les lacunes, les dislocations, les impuretés ou les précipités est déjà connu [2] [3] [10] [12].

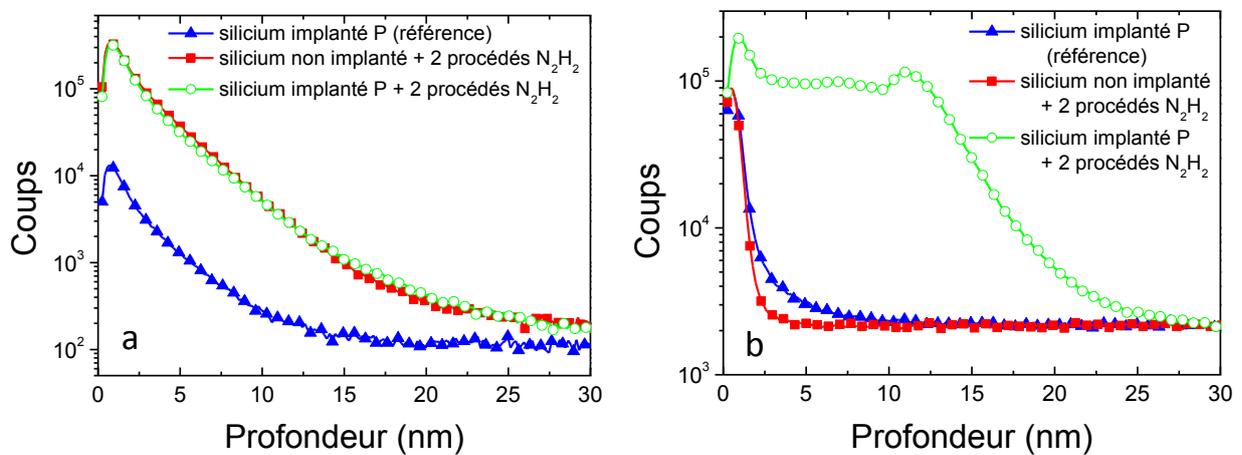


FIGURE 8. Comparaison des profils ToF-SIMS de a) SiN b) H pour trois types de substrats: un substrat implanté (P) sans traitement plasma (pas de blisters), un substrat non implanté exposé à deux procédés plasma N₂H₂ (pas de blisters) et un substrat implanté (P) ayant aussi subi les traitements N₂H₂ (blisters)

Les mêmes analyses ToF-SIMS ont été réalisées avec une implantation arsenic suivie des six procédés plasma nécessaires dans ce cas pour observer les blisters. Les résultats obtenus sont similaires à ceux observés pour l'implantation phosphore : la diffusion de l'azote a été observée dans le substrat implanté ou non après un traitement N₂H₂ et l'accumulation d'hydrogène a lieu après le procédé de retrait plasma uniquement lorsque le substrat est amorphisé par l'implantation.

Pour comprendre la formation des blisters, l'évolution de la diffusion de l'azote et de l'hydrogène au cours des procédés de retrait plasma avec N₂H₂ a été observée mesurée par ToF-SIMS (FIGURE 9) pour une implantation d'arsenic. L'azote et l'hydrogène diffusent dans le substrat dès le premier traitement N₂H₂. On remarque notamment que l'hydrogène ne diffuse que dans la partie amorphe du silicium tandis que l'azote va diffuser jusque dans le silicium cristallin. Au bout du 6^{ème} procédé à base de N₂H₂, la diffusion de l'azote reste la même tandis

qu'une accumulation d'hydrogène est observée dans la partie amorphisée du substrat. Cette accumulation d'hydrogène correspond à la formation des blisters.

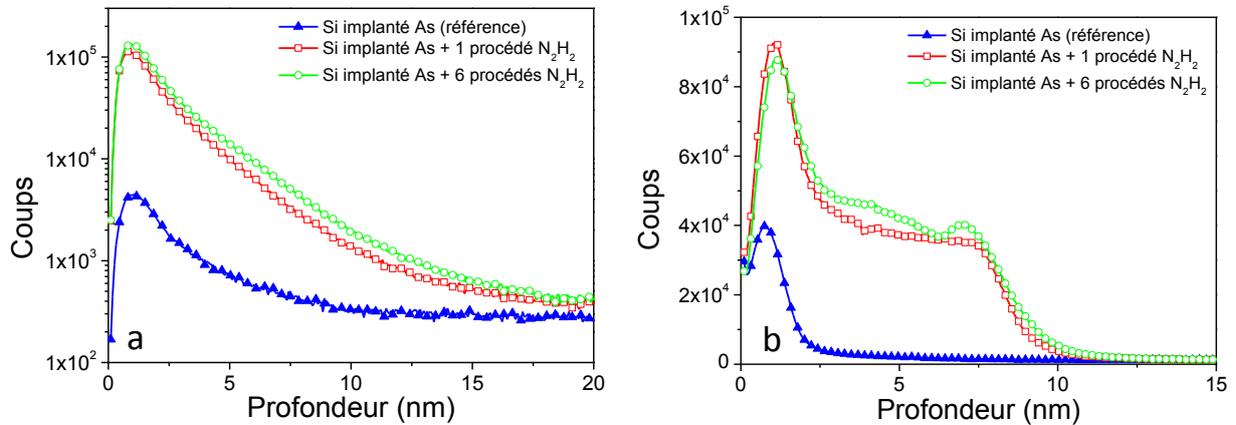


FIGURE 9. Comparaison des profils ToF-SIMS de a) SiN b) H dans un substrat silicium implanté (As 3 keV 2E15 at/cm²) sans traitement plasma (pas de blisters), après un procédé plasma N₂H₂ (pas de blisters) et après 6 procédés plasma N₂H₂ (blisters)

Basé sur les résultats obtenus et les études publiées dans la littérature, un mécanisme de formation des blisters peut être proposé (FIGURE 10). Les atomes d'hydrogène provenant du plasma diffusent dans le silicium amorphisé par l'implantation et réagissent avec les liaisons pendantes présentes dans le substrat. Lorsque tous les défauts ont réagi avec l'hydrogène, les atomes H se recombinent pour former des molécules H₂ qui sont ensuite piégées dans les vides microscopiques présents dans la couche amorphisée du substrat. Cette accumulation a pour conséquences une augmentation de la pression interne et une déformation plastique du substrat [13] qui mène à la formation des blisters et au gonflement de la partie supérieure du silicium. Ce mécanisme est en accord avec l'étude de Reboh et al qui ont démontré que les blisters sont composés de molécules d'hydrogène et que la paroi interne de la cavité est constituée de liaisons Si-H [14].

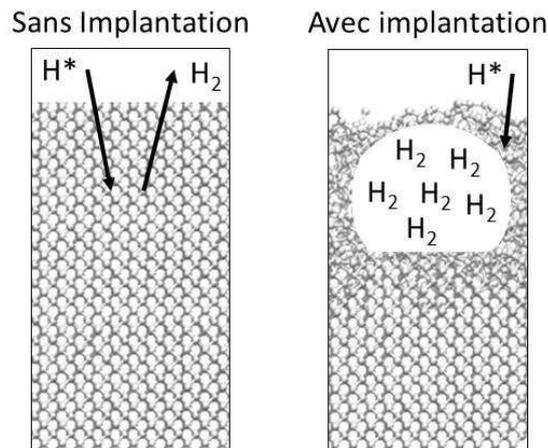


FIGURE 10. Mécanisme de formation des blisters

Ce mécanisme proposé pour la formation des blisters est très proche du procédé « Smart-Cut » [15] utilisé dans les technologies SOI (Silicon On Insulator) pour délaminer des films de silicium cristallin à partir d'un substrat. En effet, dans ce cas, des ions hydrogène sont implantés à forte dose dans le substrat silicium et ils précipitent sous l'effet de la température pour former des molécules H_2 . Selon l'épaisseur de la couche riche en hydrogène, cette précipitation va induire un clivage le long de la couche ou un phénomène de blistering semblable à celui-ci observé dans cette étude.

Finalement, les résultats ToF-SIMS présentés dans cette partie ont permis de comprendre le mécanisme de formation des blisters dans le silicium amorphisé. La question qui reste en suspens est de savoir quel est le lien entre l'apparition des blisters et le niveau d'amorphisation du silicium. Des profils ToF-SIMS ont donc été enregistrés pour une implantation d'arsenic à une énergie de 3 keV pour des valeurs de dose de $1E15$ et $2E15$ atomes/cm² (FIGURE 11).

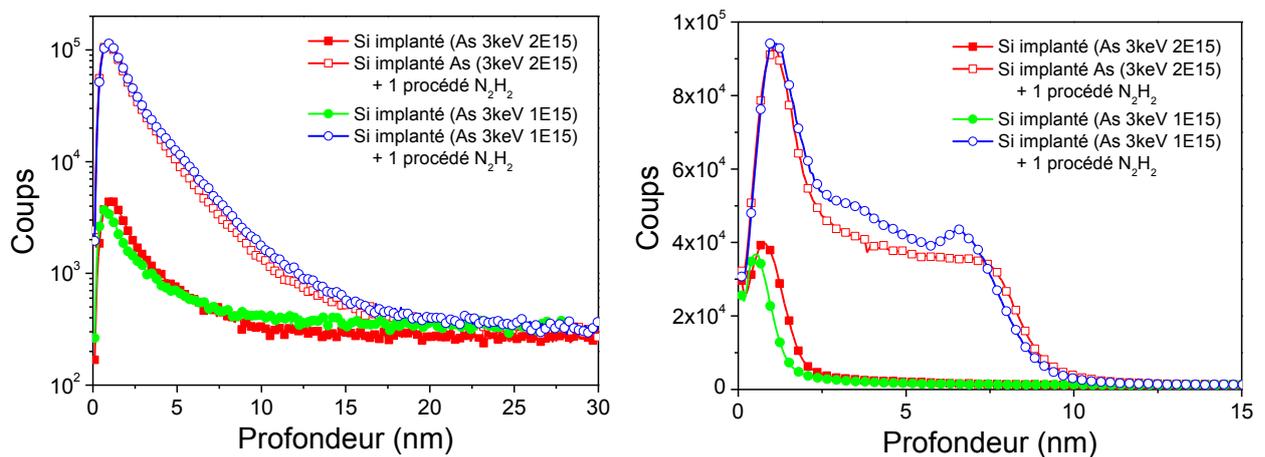


FIGURE 11. Comparaison des profils ToF-SIMS de a) SiN^- b) H dans des substrats silicium implantés (As 3 keV $1E15$ et $2E15$ at/cm²) sans traitement plasma (pas de blisters), après un procédé plasma N_2H_2

Les profils obtenus pour SiN^- (FIGURE 11.a) permettent de voir que la diffusion de l'azote n'est pas impactée par la dose d'implantation donc par le taux d'amorphisation du substrat. Par contre, pour des échantillons ayant subi le même procédé plasma à base de N_2H_2 , les profils de la FIGURE 11.b montrent qu'il y a plus de diffusion d'hydrogène avec la plus faible dose avec en particulier une accumulation dans la partie amorphisée qui traduit la présence des blisters. Pour la dose la plus importante, l'hydrogène a aussi diffusé dans le substrat mais la quantité d'atomes H n'est pas suffisante pour arriver à une saturation des liaisons pendantes et donc à la recombinaison des atomes H pour former des molécules H_2 . La formation des blisters est donc retardée.

Cette diffusion dans le silicium va également dépendre du flux d'atomes d'hydrogène arrivant à la surface du substrat qui est piloté par les conditions du procédé plasma N_2H_2 (pression dans la chambre, débit de gaz et puissance utilisée).

II. Les solutions permettant de retarder la formation des blisters

En se basant sur le mécanisme proposé dans la partie précédente, des stratégies ont pu être mises en place pour limiter le phénomène de « blistering » : une optimisation du procédé de retrait plasma utilisant la chimie N_2H_2 et des modifications de l'intégration (insertion un oxyde écran ou ajout d'une étape d'implantation pour pré-amorphiser le substrat). Les solutions trouvées doivent être intégrables ce qui limite la marge de manœuvre.

II.A. Optimisation du procédé plasma

La première optimisation du procédé plasma envisagée pour limiter la diffusion de l'hydrogène dans le substrat est de diminuer le temps d'exposition du substrat au plasma. Le TABLEAU 6 reprend les résultats obtenus avec un procédé dont la durée de plasma est de 30 s par plateau et un autre deux fois plus long. On observe en effet que quelle que soit cette durée, les blisters apparaissent entre 1500 et 1650 s de plasma au total. Il convient donc logiquement de diminuer le temps de plasma pour retarder la formation des blisters. Il faut cependant être vigilants car réduire la durée du retrait et notamment le temps « overash » peut avoir un impact sur les résidus présents sur le substrat à la fin du procédé.

TABLEAU 6. Observation des blisters en fonction du temps total d'exposition du substrat au plasma N_2H_2 et du temps de plasma par plateau utilisé dans le procédé de retrait (x indique que des blisters sont observés). Cas de l'implantation P

Temps de plasma par plateau	Temps total de plasma (s)						
	1200	1350	1500	1650	1800	1950	2100
30s				x	x	x	x
60s			x		x		x

Il est également possible d'optimiser d'autres paramètres du procédé de retrait plasma comme la température et la pression pour diminuer la diffusion de l'hydrogène dans le substrat. Compte tenu du travail de Morral [11] qui a montré que diminuer la pression permet de diminuer la quantité de radicaux hydrogène dans le plasma, un premier essai a été réalisé avec une rampe en température au début du procédé et une pression plus faible afin de réduire la quantité d'hydrogène arrivant à la surface. Pour des raisons d'efficacité du retrait de la résine, le temps du traitement plasma a été augmenté pour contrebalancer la diminution de la température et garder un temps d'« overash » comparable. Les résultats présentés dans le

TABLEAU 7 montrent que cette première optimisation permet de ne gagner qu'une seule étape par rapport au procédé de référence.

TABLEAU 7. Observations des blisters en fonction du nombre de procédés N_2H_2 et des paramètres du procédé de retrait plasma (x indique que des blisters sont observés)

Paramètres du procédé de retrait	Nombre de procédés N_2H_2				
	1	2	3	4	5
Référence		x	x	x	x
Rampe T et basse P			x	x	x
Basse P			x	x	x

Cependant, des résidus filiformes non présents initialement sont observés dans la zone non implantée après l'étape de retrait de la résine et sont toujours présents après le nettoyage humide suivant (FIGURE 12). Dans le chapitre 3, ces résidus ont été identifiés comme étant du SiO_2 provenant du substrat pulvérisé pendant l'implantation et qui se redépose sur les flancs des motifs de résine. Cela signifie que dans ces conditions de retrait, le plasma N_2H_2 ne permet pas de graver efficacement le SiO_2 . Pour tenter d'éviter ce problème de résidus, un autre procédé a été effectué avec uniquement une pression plus faible. Ceci n'a aucune influence sur la formation des blisters mais les résidus ne sont plus présents. Il s'avère donc que c'est la rampe de température qui est responsable des résidus. En effet, à plus basse température, la volatilité des produits de gravure du SiO_2 est réduite.

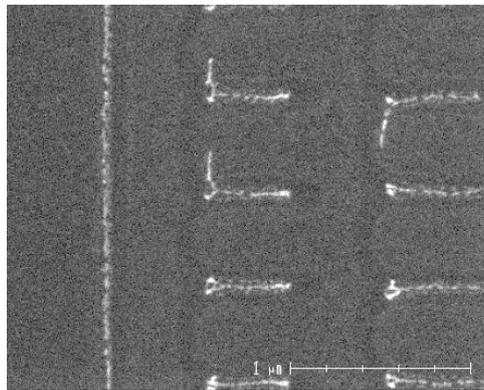


FIGURE 12. Observation en vue de dessus au MEB-CD après un nettoyage humide SPM-SC1 qui suit le procédé de retrait plasma optimisés pour retarder la formation des blisters (rampe de T et basse P)

Finalement, diminuer la pression pendant le procédé de retrait permet de retarder légèrement la formation des blisters. Cette solution est facilement intégrable même si elle nécessite d'augmenter la durée du procédé. Cependant son impact est tout de même limité et n'est pas toujours suffisant selon le nombre de procédés N_2H_2 à cumuler.

II.B. Modification de l'intégration : ajout d'une couche d'oxyde

Pour limiter la diffusion d'hydrogène dans le substrat, une autre solution est d'ajouter une couche protectrice au-dessus du silicium (par exemple du SiO_2). Pour que cette solution soit intégrable, il est nécessaire que l'ajout de cette couche soit effectué avant les étapes de photolithographie et d'implantation. Par conséquent, les étapes d'implantation sont faites à travers cet oxyde et doivent donc être adaptées afin d'obtenir le même profil de dopant dans le substrat.

L'ajout d'une couche d'oxyde de 6nm à la surface du substrat a donc été étudié. Des simulations SRIM ont été réalisées pour trouver les nouvelles conditions d'implantation à utiliser (FIGURE 13). Le profil de dopants ainsi que le profil des Si recoil simulés pour une énergie de 6 keV à travers la couche d'oxyde sont proches de ceux obtenus pour une énergie de 4 keV sans l'oxyde.

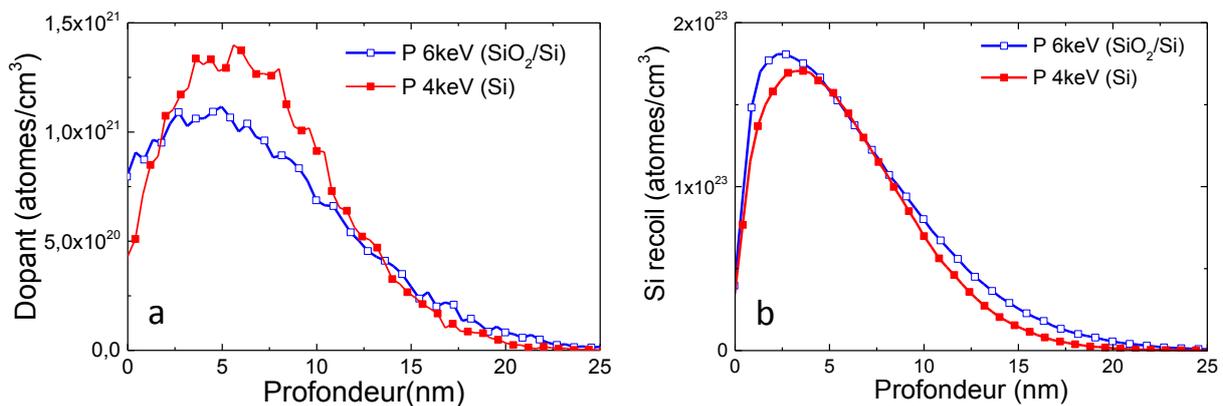


FIGURE 13. Simulations SRIM a) des profils de dopants et b) des profils de silicium recoils après une implantation (P 6 keV dans SiO_2/Si et P 4 keV dans Si)

Les résultats obtenus avec cette fine couche d'oxyde sont présentés dans le TABLEAU 8. Il est clair que la présence de l'oxyde pendant le nettoyage permet de retarder l'apparition des défauts (lignes 1 et 2 du TABLEAU 8). L'hypothèse faite ici est que l'oxyde joue le rôle de barrière à la diffusion de l'hydrogène. Une expérience complémentaire a été réalisée pour la vérifier en enlevant la couche d'oxyde par un traitement humide à base de HF avant d'effectuer les procédés de retrait par plasma. Dans ce cas (ligne 3 du TABLEAU 8), la formation des blisters est de nouveau observée plus tôt ce qui montre l'importance de l'oxyde pendant le procédé plasma. Ce résultat est cohérent avec les valeurs de diffusivité de l'hydrogène donnée dans la littérature : 10^{-10} cm²/s dans le silicium cristallin et $1,2 \cdot 10^{-13}$ cm²/s dans le SiO_2 [12].

TABLEAU 8. Observations des blisters en fonction du nombre de procédés N_2H_2 utilisés et de la présence d'un oxyde thermique avant l'étape d'implantation (x indique que des blisters sont observés). Cas d'une implantation phosphore où les conditions ont été adaptées lorsque l'oxyde est présent.

Substrat	Nombre de procédés N_2H_2				
	1	2	3	4	5
Si		x	x	x	x
SiO_2 (55Å)/Si					x
Si (oxyde retiré avant les procédés plasma)			x	x	x

Pour valider ces résultats, des profils ToF-SIMS ont été obtenus sur des échantillons avec et sans oxyde à la surface ayant subi les mêmes traitements plasma (FIGURE 14). Les profils des ions SiN^- permettent de voir que l'oxyde diminue fortement la diffusion d'azote dans le substrat. Un impact est aussi observé sur le profil de l'hydrogène. Sur l'échantillon couvert d'oxyde, la quantité d'hydrogène dans le substrat après deux procédés N_2H_2 est plus faible et l'accumulation au niveau de la zone amorphisée n'est pas observée.

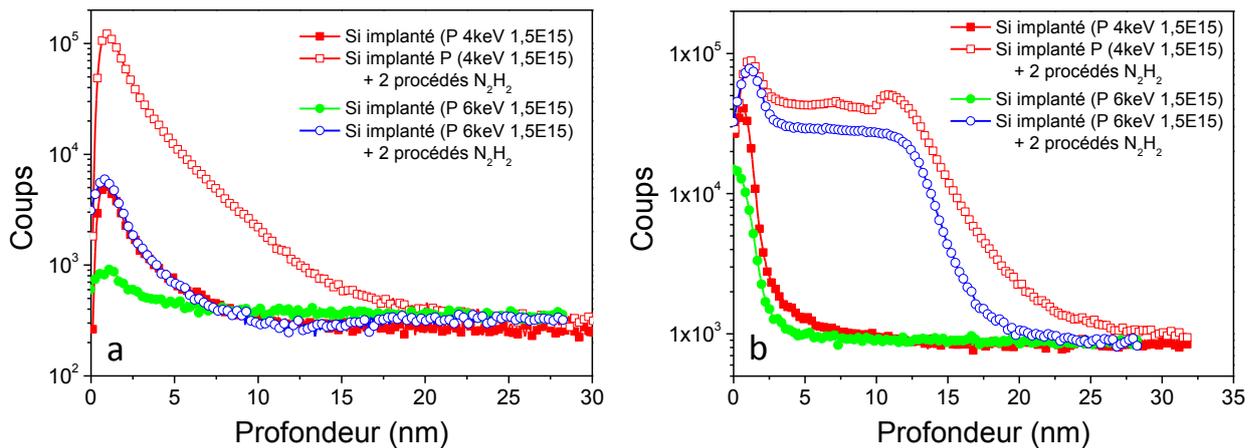


FIGURE 14. Comparaison des profils ToF-SIMS de a) SiN^- b) H dans des substrats silicium implantés (P 4 keV ou 6 keV et $1,5E15$ at/cm²) recouverts ou non d'une couche d'oxyde et ayant subi ou non des procédés plasma

L'ajout d'une couche d'oxyde à la surface du substrat permet de jouer le rôle de barrière à la diffusion de l'hydrogène et permet donc de retarder significativement la formation des blisters. De plus, cette solution est facilement intégrable : il s'agit d'ajouter ce dépôt avant d'effectuer l'étape de photolithographie permettant de définir les zones à implanter.

II.C. Pré-amorphisation du substrat

La dernière solution envisagée dans cette étude est d'utiliser une étape d'implantation supplémentaire à base de germanium avant les étapes d'implantation réalisées pour le dopage du silicium. En effet, le germanium va permettre d'amorphiser le substrat de manière uniforme et contrôlée avant d'implantation des ions (As et P) qui vont générer des défauts [16]. Ainsi, la

formation des blisters devrait être retardée à cause du niveau d'amorphisation plus important (d'après les résultats de la section I.A). De plus, cette amorphisation ordonnée diminue le nombre de sites potentiels où peuvent s'accumuler les molécules d' H_2 .

Cependant, il est nécessaire de bien choisir les conditions d'implantation de cette pré-amorphisation. En effet, l'énergie avec laquelle sont implantés les atomes de germanium doit être telle que la pré-amorphisation couvre entièrement la zone qui sera implantée avec les étapes suivantes. Des simulations SRIM ont donc été faites pour déterminer la position du profil de germanium en fonction de l'énergie. Dans ce cas, une énergie de 20 keV a été choisie car elle permet d'obtenir un profil de Si recoil (*FIGURE 15*) qui couvre la profondeur amorphisée par l'étape d'implantation qui suit (14 nm pour As et 16 nm pour P d'après la *FIGURE 3*). Quant à la dose, elle doit être choisie de façon à ce que la couche soit bien amorphisée mais pas trop pour ne pas créer des défauts qui pourraient être à l'origine de courant de fuite au niveau des jonctions. Compte tenu de cela, la valeur communément utilisée est $5E14$ atomes/cm².

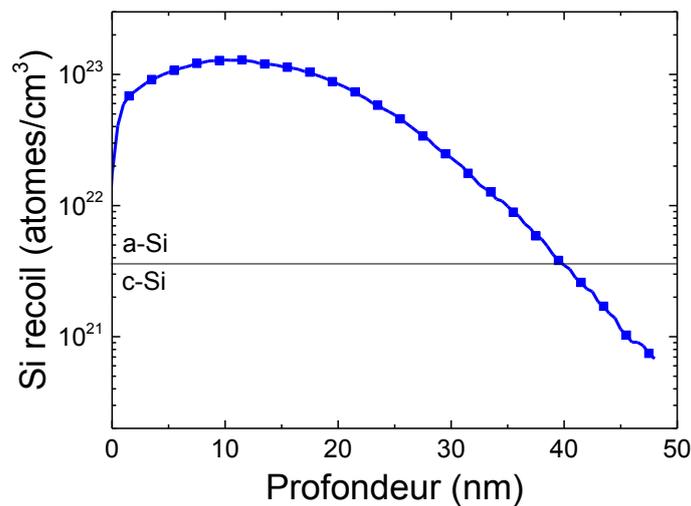


FIGURE 15. Simulation SRIM du profil de Si recoil dans le substrat Si pour une implantation Ge à 20keV et $5E14$ atomes/cm²

L'effet de cette pré-amorphisation a donc été évalué avec des implantations phosphore et arsenic (*TABLEAU 9*). Il est clairement observé que l'ajout de l'implantation germanium retarde de façon significative la formation des blisters. Ces résultats indiquent donc qu'augmenter le niveau d'amorphisation du substrat peut être une solution efficace. Il faut cependant vérifier les impacts que peut avoir cette préamorphisation notamment sur le profil des dopants et sur les résultats électriques.

TABLEAU 9. Observations des blisters en fonction du nombre de procédés N_2H_2 utilisés et de l'utilisation d'une pré-amorphisation Ge avant l'implantation des dopants (x indique que des blisters sont observés).

Conditions d'implantation	Nombre de procédés N_2H_2							
	1	2	3	4	5	6	7	8
P		x	x	x	x	x	x	x
Ge puis P								
As					x	x	x	x
Ge puis As								

Plusieurs solutions pour retarder l'apparition des blisters ont été proposées notamment l'ajout d'une couche d'oxyde et la préamorphisation du substrat par du germanium. Ces deux solutions ont montré un impact significatif et sont intégrables pour les applications CMOS. Il conviendra alors de choisir la solution la plus adaptée. L'ajout de l'oxyde est déjà utilisé dans certains cas pour réduire la consommation en substrat lors des procédés de retrait par des chimies oxydantes de type O_2/N_2 ou N_2H_2/O_2 . Son effet sur les blisters est donc un argument supplémentaire pour favoriser sa mise en place. Cependant, son retrait de cet oxyde par voie humide est aussi à prendre en compte notamment pour la consommation en substrat. De fait, dans le cas où cette solution n'est pas envisageable, la préamorphisation par le germanium peut être utilisée.

Conclusion and perspectives

Après les étapes d'implantation, le masque en résine peut être retiré efficacement à l'aide d'un plasma N_2H_2 , cependant la formation de blisters est observée dans les zones implantées après un ou plusieurs procédés de retrait par plasma. Les caractérisations menées sur ces défauts ont montré que les blisters sont formés près de la surface du substrat dans la couche amorphisée par l'étape d'implantation. Un mécanisme a été proposé pour expliquer la formation des blisters : les radicaux hydrogène diffusent dans le substrat silicium et sont piégés dans les défauts de la couche amorphisée, ils se recombinaient ensuite pour former des molécules H_2 qui vont être piégés dans la matrice amorphisée et vont s'accumuler jusqu'à former des bulles dans le silicium sous l'effet de l'augmentation de pression.

Pour retarder la formation de ces défauts, plusieurs solutions ont été étudiées notamment dans le but de limiter la diffusion de l'hydrogène dans le substrat. Les paramètres du procédé de retrait plasma ont ainsi été optimisés et notamment la pression dans la chambre de retrait. L'ajout d'un oxyde écran avant l'étape d'implantation s'avère être une bonne solution car il joue le rôle de barrière à la diffusion de l'hydrogène pendant le retrait de la résine par plasma. Cette solution peut être facilement intégrable. De plus, le retrait de cet oxyde nécessite un traitement humide à base d' HF qui va consommer le substrat. Dans ce cadre, il serait intéressant de continuer l'étude afin de trouver un compromis entre l'épaisseur d'oxyde nécessaire et la consommation en substrat lors de son retrait. L'étude de l'impact des paramètres d'implantation sur la formation des blisters a également montré que le niveau d'amorphisation du substrat est un paramètre clé. En effet, les blisters apparaissent d'autant plus tard que le substrat est amorphisé. D'où la troisième solution qui consiste à préamorphiser le substrat par une étape d'implantation germanium avant d'implanter les dopants. Cette dernière option est très efficace et facile à implémenter. Les impacts sur les dopants et sur les résultats électriques doivent cependant être étudiés.

Références utilisées dans le chapitre 6

- [1] James F. Ziegler, *Stopping Range of Ions in Matter*. .
- [2] Jung-Kun Lee *et al.*, “Role of strain in the blistering of hydrogen-implanted silicon,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 10, p. 101901, Sep. 2006.
- [3] O. Moutanabbir, B. Terreault, M. Chicoine, and F. Schiettekatte, “The fluence effect in hydrogen-ion cleaving of silicon at the sub-100-nm scale,” *Appl. Phys. A*, vol. 80, no. 7, pp. 1455–1462, 2005.
- [4] T. Höchbauer, K. C. Walter, R. B. Schwarz, M. Nastasi, R. W. Bower, and W. Ensinger, “The influence of boron ion implantation on hydrogen blister formation in n-type silicon,” *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 8, pp. 4176–4183, Sep. 1999.
- [5] T. Itoh and T. Abe, “Diffusion coefficient of a pair of nitrogen atoms in float- zone silicon,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 53, no. 1, pp. 39–41, Jul. 1988.
- [6] C. R. Alpass, J. D. Murphy, R. J. Falster, and P. R. Wilshaw, “Nitrogen in silicon: Diffusion at 500–750°C and interaction with dislocations,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 159–160, pp. 95–98, Mar. 2009.
- [7] H. Sawada, K. Kawakami, A. Ikari, and W. Ohashi, “Atomistic model of nitrogen-pair diffusion in silicon,” *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 7, Jan. 2002.
- [8] R. Biswas, Qiming Li, B. C. Pan, and Y. Yoon, “Mechanism for hydrogen diffusion in amorphous silicon,” *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 4, pp. 2253–2256, Jan. 1998.
- [9] N. Fukata *et al.*, “Hydrogen Molecule in Crystalline Silicon Treated with Atomic Hydrogen,” *Hyomen Kagaku*, vol. 18, no. 8, pp. 495–500, 1997.
- [10] A. Y. Usenko and W. N. Carr, “Blistering on Silicon Surface Caused by Gettering of Hydrogen on Post-Implantation Defects,” *MRS Proc.*, vol. 681, 2001 1AD.
- [11] A. F. i Morral and P. R. i Cabarrocas, “Etching and hydrogen diffusion mechanisms during a hydrogen plasma treatment of silicon thin films,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 299, pp. 196–200, 2002.
- [12] D. Fink *et al.*, “Hydrogen implantation and diffusion in silicon and silicon dioxide,” *Appl. Phys. A*, vol. 61, no. 4, pp. 381–388, 1995.
- [13] M. K. Weldon, “On the mechanism of the hydrogen-induced exfoliation of silicon,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 15, no. 4, p. 1065, Jul. 1997.
- [14] Shay Reboh, “Defect engineering in H and He implanted Si,” Université de Poitiers, 2008.
- [15] A.J. Auberton-Herve, “Commercialization Of Thick And Thin SOI by The Smart Cut™ Process,” presented at the Material Research Society Symposium Proceeding, 2001, vol. 681E.

- [16] M. C. Ozturk *et al.*, “Optimization of the germanium preamorphization conditions for shallow-junction formation,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 35, no. 5, pp. 659–668, 1988.

Conclusion et perspectives

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a consisté en l'étude des procédés plasma pour le retrait de résine implantée à forte dose pour les technologies avancées CMOS et photonique. En plus de la forte dose, l'énergie des ions pendant l'étape d'implantation doit aussi être adaptée en fonction de l'application visée (CMOS ou photonique). En effet, pour la formation des zones source et drain des transistors CMOS, l'épaisseur de substrat à planter est faible donc l'énergie des ions le sera également (entre 4 keV et 9 keV ici) et de fait l'épaisseur de résine nécessaire est moindre (215 nm ici). Par contre, pour la formation des diodes PiN en photonique, l'énergie est plus grande (80 keV) car les dopants vont en profondeur et donc l'épaisseur de résine utilisée est plus importante (1,4 μm). Ces évolutions des paramètres d'implantation ont des conséquences directes sur les modifications de la résine et donc sur le procédé de retrait par plasma.

Malgré ce durcissement des conditions d'implantation, les exigences du procédé de retrait restent les mêmes à savoir une vitesse consommation importante pour la résine, l'efficacité du retrait qui est évaluée à travers l'observation des résidus, la consommation minimale en substrat et l'absence de défektivité (notamment le phénomène de popping et la formation des blisters).

L'objectif de cette thèse est d'étudier ce procédé de retrait de résine implantée par plasma après les étapes d'implantation critiques à forte dose. Pour cela, une première partie est consacrée à la caractérisation de la résine implantée puis à l'étude du procédé qui est réalisée en évaluant un à un chaque critère.

Les recherches se sont focalisées dans un premier temps sur la caractérisation des résines implantées afin de déterminer les modifications induites par l'implantation dans la résine et leur impact sur les propriétés du polymère. Plusieurs techniques d'analyse ont donc été utilisées afin de mettre en place un protocole expérimental qui pourra être réutilisé dans des études ultérieures. Les premières analyses ont été faites sur la résine fine utilisée pour l'application CMOS. A la suite de cette étude, il s'est avéré que les techniques préconisées alors ne peuvent pas être appliquées de la même façon sur la résine épaisse pour l'application photonique et un second protocole a donc été proposé.

Grâce aux résultats des différentes caractérisations qui sont détaillés dans le chapitre 3, l'épaisseur de la croûte a pu être déterminée ainsi que la profondeur de pénétration des dopants

pour les conditions d'implantation étudiées sur la résine fine. Dans tous les cas, les analyses chimiques ont permis de montrer un enrichissement en carbone de la résine au niveau de la croûte ainsi qu'une diminution de la quantité d'oxygène et d'hydrogène. Des changements structurels des chaînes de polymère ont aussi pu être observés expérimentalement et confirmés par des simulations SRIM, en particulier le phénomène de réticulation de la résine prépondérant devant les ruptures des chaînes. La structure de la résine est aussi modifiée par la présence des dopants sous leur forme élémentaire ou oxydée qui forment des liaisons avec les chaînes du polymère. Un impact de ces modifications sur les propriétés mécaniques de la résine a aussi pu être mesuré notamment une augmentation de la dureté de la résine. Des résultats similaires ont été obtenus lors de la caractérisation de la résine épaisse mais les modifications ont été observées sur une épaisseur plus profonde. A présent que les techniques adaptées ont été trouvées, il serait utile de mettre en avant leur utilisation dans le milieu industriel.

Ces caractérisations ayant permis de comprendre les modifications de la résine induites par l'implantation, les difficultés liées au retrait de la résine implantée sont plus faciles à appréhender. La suite de cette thèse a donc été consacrée à l'étude du procédé de retrait de ces résines implantées pour plusieurs chimies plasma. Le premier critère étudié est la vitesse de retrait de la résine. Celle-ci prend en compte l'effet de la température qui est responsable du dégazage de la résine menant à une diminution de 20 % environ de son épaisseur. Les effets de différentes chimies sur la résine implantée ou non et sur la consommation en substrat ont ensuite été étudiés. Ainsi, il a été montré que les chimies oxydantes induisent une consommation beaucoup plus rapide de la résine et une forte oxydation des substrats. Au contraire, les chimies réductrices consomment moins rapidement la résine et la croûte mais n'oxydent pas et consomment moins les substrats. De ce point de vue, l'utilisation de la chimie N_2H_2 est donc préférable. Une étude plus approfondie des interactions entre la chimie et les substrats mériterait cependant d'être menée pour comprendre les mécanismes en jeu en particulier pour le phénomène d'oxydation. En effet, une modification du matériau SiGeB a pu être observée grâce aux mesures ellipsométriques et une analyse chimique par XPS par exemple pourrait être intéressante pour comprendre les mécanismes en jeu. De même, cette étude pourrait s'étendre à la consommation d'autres substrats par les différentes chimies comme le nitrure, de nouveaux matériaux épitaxiés ou des substrats implantés par exemple. Dans ce dernier cas, il serait nécessaire de développer une nouvelle métrologie (l'XRR par exemple) car il a été montré dans un stage précédent que l'ellipsométrie n'est pas une technique adaptée.

La suite de ce travail a été d'étudier les différents résidus observés après le procédé de retrait plasma de la résine implantée (chapitre 4). Que ce soit avec la résine fine ou épaisse, deux types de résidus ont été vus et analysés. Les premiers, formés principalement avec les chimies oxydantes, ont été identifiés comme des oxydes de dopants et forment des boules noires posées sur la surface et qui sont retirées par un nettoyage humide SPM-SC1. Un mécanisme de

formation a ensuite pu être proposé : ces résidus proviennent des dopants de la croûte qui s'oxydent au contact de la chimie. Des résidus filiformes ont également été détectés avec les chimies oxydantes et réductrices autres que N_2H_2 . Les analyses ont pu montrer qu'ils proviennent de la pulvérisation du substrat pendant l'implantation et notamment au dépôt des produits sur les flancs des motifs de résine. Le problème avec ces résidus est qu'ils ne sont pas retirés par le nettoyage humide standard SPM-SC1. Une perspective de cette étude sur les résidus est donc d'optimiser le procédé plasma mais également de travailler sur le nettoyage humide. Les résidus étant composés de SiO_2 , un traitement HF pourrait s'avérer efficace mais cela consommerait l'oxyde présent à la surface du substrat. Une combinaison de chimies utilisant du HF pourrait donc être utilisée. Il faut également dire que la chimie plasma N_2O a montré des résultats intéressants par rapport aux autres chimies oxydantes et que l'étude de cette chimie mériterait d'être poursuivie.

Ces travaux de thèse ont donc permis de mettre en évidence que la chimie N_2H_2 est le meilleur compromis si on prend en compte les résidus et la consommation en substrat. Cependant, la vitesse de retrait de la croûte n'est pas optimale. Cela ne pose pas de problème pour la résine fine mais cette faible vitesse de retrait est à l'origine du phénomène de popping observé avec la résine épaisse pour les chimies N_2H_2 . En effet, il a été montré que si la croûte n'est pas consommée lorsque la température de dégradation thermique de la résine est atteinte, un dégazage de la partie non modifiée a lieu et les espèces volatiles s'accumulent sous la croûte. Des bulles se forment alors et la croûte est éjectée dans l'enceinte ce qui pose des problèmes de défektivité dans l'équipement et sur la plaque. L'étude de ce phénomène a permis de montrer l'influence de la chimie plasma utilisée mais également de l'épaisseur et des propriétés de la croûte. En effet, si la croûte est gravée rapidement par exemple avec les chimies oxydantes ou contenant du CF_4 , le phénomène de popping n'a pas lieu. De même, si la dose d'implantation est plus élevée, des caractérisations ont montré que la résine est d'autant plus modifiée (avec la formation de liaisons multiples) et durcie ce qui diminue la vitesse de consommation de la croûte. La chimie contenant du CF_4 étant la seule chimie permettant d'éviter le popping même à forte dose, il serait intéressant de continuer à l'étudier pour tenter de diminuer la consommation du substrat qu'elle induit et qui fait que son utilisation n'est pas toujours possible. Des procédés de retrait en plusieurs étapes pourraient aussi être envisagés avec du CF_4 en début de procédé d'enlever la croûte puis une chimie de type N_2H_2 ou O_2/N_2 (selon la criticité de l'oxydation du substrat) pour le retrait de la résine non modifiée. Dans les cas où la chimie à base de CF_4 ne peut pas du tout être utilisée, effectuer l'étape d'implantation en plusieurs fois est une solution qui peut être envisagée ce qui reviendrait à faire plusieurs retrait plasma mais avec une plus faible dose. Dans ces cas, la chimie O_2/N_2 pourrait être utilisée.

Pour l'application CMOS, l'épaisseur de la croûte est très faible (entre 10 et 20 nm) c'est pourquoi le problème du popping ne se pose pas et la chimie N_2H_2 peut donc être utilisée.

Cependant, son utilisation systématique pour le retrait de résine après chaque étape d'implantation n'est pas souhaitable à cause du phénomène de blistering. L'étude de ce phénomène a permis de proposer un mécanisme mettant en jeu la diffusion de l'hydrogène venant du plasma dans le substrat implanté puis la formation de bulles dans cette zone. Pour limiter cela, la solution actuelle est d'utiliser d'autres chimies comme O₂/N₂ aux étapes où cela est possible malgré le phénomène d'oxydation du substrat et la formation de résidus. Cette étude a permis de proposer d'autres solutions pour éviter ou retarder l'apparition de ces blisters. Parmi les solutions les plus efficaces, on peut citer l'utilisation d'une couche d'oxyde protectrice à la surface du substrat. Cette solution est déjà utilisée à STMicroelectronics pour protéger les substrats et les résultats intéressants sur les blisters sont un argument supplémentaire en faveur de l'intégration de cette couche d'oxyde. La seconde solution d'intérêt est la pré-amorphisation du substrat. En effet, l'étude de l'impact des paramètres d'implantation sur les blisters a permis de voir qu'à plus forte dose (donc pour les substrats plus fortement amorphisés) la formation des bulles est retardée d'où l'idée d'augmenter l'amorphisation du substrat par une étape d'implantation supplémentaire. Cette solution est la plus efficace pour retarder la formation des blisters mais une étude complémentaire est nécessaire pour implémenter cette solution. Il faut notamment évaluer l'impact de l'implantation de germanium sur les étapes d'implantation suivantes et faire le cas échéant des adaptations mais également étudier son influence sur le rendement électrique du dispositif.

Enfin, un tableau récapitulatif des principaux résultats est dressé et pourra être utilisé comme base pour le développement de nouveaux procédés de retrait de résines implantées par plasma.

	N ₂ H ₂	Autres chimies réductrices	O ₂ /N ₂	Autres chimies oxydantes	N ₂ O
Vitesse de retrait de la résine	Faible	Faible	Elevée	Elevée	Elevée
Consommation en SiGeB	Faible	Elevée	Forte oxydation	Forte oxydation	Oxydation plus modérée
Défauts après nettoyage humide	Aucun	Résidus SiO ₂	Résidus SiO ₂	Résidus SiO ₂	Aucun
Popping	Important	Important	Pour les fortes doses	Pour les fortes doses	Modéré
Blisters	Important	-	Aucun	-	-