



**HAL**  
open science

# Retrait particulière par étalement et retrait d'un film de résine

Thomas Mercadier

► **To cite this version:**

Thomas Mercadier. Retrait particulière par étalement et retrait d'un film de résine. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2023. Français. NNT : 2023GRALT095 . tel-04549457

**HAL Id: tel-04549457**

**<https://theses.hal.science/tel-04549457>**

Submitted on 17 Apr 2024

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de



## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : EEATS - Électronique, Électrotechnique, Automatique, Traitement du Signal (EEATS)

Spécialité : Nano électronique et Nano technologies

Unité de recherche : Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Information (LETI)

### Retrait particulière par étalement et retrait d'un film de résine

### Particle removal with a resist peeling method

Présentée par :

**Thomas MERCADIER**

Direction de thèse :

**Raluca TIRON**

DIRECTRICE DE RECHERCHE, Université Grenoble Alpes

**Virginie LOUP**

INGENIEURE DOCTEURE, CEA LETI

**Philippe GARNIER**

INGENIEUR DE RECHERCHE, STMicroelectronics

Directrice de thèse

Co-encadrante de thèse

Co-encadrant de thèse

Rapporteurs :

**Christophe SINTUREL**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université d'Orléans

**Yann CHEVOLOT**

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS

Thèse soutenue publiquement le **18 Décembre 2023** devant le jury composé de :

**Raluca TIRON**

DIRECTRICE DE RECHERCHE, Université Grenoble Alpes

**Christophe SINTUREL**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université d'Orléans

**Yann CHEVOLOT**

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS

**David GROSSO**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Aix-Marseille

**Maxime BESACIER**

MAITRE DE CONFERENCES, Université Grenoble Alpes

Directrice de thèse

Président du jury et Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Invités :

**Philippe GARNIER**

INGENIEUR DE RECHERCHE, STMicroelectronics

**Virginie LOUP**

INGENIEURE DOCTEURE, CEA LETI





---

# Remerciements

---

J'avais beau être prévenu que ces trois années passeraient vite, j'ai été tout autant surpris que tout le monde en voyant la fin de ma thèse se rapprocher. Avec quelques mois de recul maintenant, je peux me rendre compte du chemin parcouru. Cette progression est le fruit de toutes les interactions que j'ai pu avoir durant ces trois années : qu'il s'agisse de formations, de retours honnêtes sur mes écrits ou présentations, mais aussi de simples discussions amicales. Il est maintenant temps que je remercie l'ensemble des personnes qui ont partagé un bout de ce chemin avec moi et qui ont ainsi contribué à faire de cette thèse, à mon sens, une réussite !

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté de consacrer leur temps à la compréhension et à l'évaluation de mes travaux. Je remercie tout particulièrement Christophe Sinturel d'avoir assumé les responsabilités de président et de rapporteur au sein de ce jury. Mes remerciements vont également à Yann Chevolot pour sa relecture attentive et ses remarques constructives sur mon manuscrit. Enfin, merci à Maxime Besacier et David Grosso pour leurs questions pertinentes lors de la soutenance.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à l'ensemble de mes encadrants pour m'avoir accompagné tout au long de cette aventure. Vos remarques, vos relectures et nos discussions du mardi matin et d'ailleurs m'ont permis de gagner progressivement en confiance pour m'amener dans les meilleures conditions possibles vers la rédaction et la soutenance. Philippe, je te remercie d'avoir eu confiance en moi pour le stage et la poursuite en thèse. Ta motivation à chaque nouveau résultat et tes idées de manip à n'en plus finir m'ont permis de repousser mes limites et d'explorer de nouveaux axes de recherche. Virginie, merci pour tes relectures rapides et claires, ainsi que pour ta capacité à structurer les différents axes de recherche, cela m'a permis de progressivement mieux m'organiser. Et enfin un grand merci à Raluca pour ton oreille attentive et tes conseils toujours pertinents, tu as su me rassurer et me remotiver aux moments où j'en avais le plus besoin.

Merci aussi aux différents membres du projet Nanolift, que ce soit du côté de chez Screen ou de chez Merck, pour leur aide précieuse dans la mise en place du procédé au CEA et pour m'avoir fourni les échantillons nécessaires à mes travaux de recherche.

Au grand malheur de l'équipe WET de ST, cette thèse a nécessité ma présence physique au CEA Leti la majeure partie du temps. Je tiens à remercier chaleureusement l'ensemble des membres du SSURF qui m'ont accompagné durant ces trois années au sein de ce magnifique Algeco. L'ambiance du laboratoire et la proximité entre les différents ateliers me manqueront. Parmi tout ce labo quelques mentions spéciales s'imposent !

Tout d'abord je tiens à remercier mes co-bureaux du deuxième étage. Redah, le fervent « fan » de la NBA, maître des réunions matinales et expert en Raman. Ton cri retentissant en plein bar lors de la demi-finale France-Maroc restera gravé dans ma mémoire. Merci aussi à la néo-Parisienne Mayara pour avoir supporté nos innombrables débats opposant Paris à Marseille. Ton départ pour Paris montre clairement que mes arguments étaient les plus sensés, tu as fait le bon choix ! Un grand merci à Margaux et Viviane pour m'avoir accueilli dans leur bureau après mon expulsion vers le RDC. Margaux, je compte sur toi pour déposer le brevet pour le collage par scotch double face et colle UV.



Merci également au célèbre groupe du déjeuner H3-11h30 suivi d'une bonne tasse de café. J'ai vu plusieurs générations s'y succéder, mais j'ai toujours attendu avec impatience ces déjeuners qui étaient parfois de vraies bouffées d'oxygène. C'est maintenant à mon tour de m'éloigner vers des repas moins matinaux. Je tiens à remercier Sabria, Aziliz, Lucas, Marvin, Quentin, Thibaud, Océane et Lucie pour m'avoir aidé à trouver ma place au sein du SSURF lors de mon arrivée en période de covid. Votre aide en début de thèse m'a été plus précieuse que vous ne le pensez. Et merci aux générations suivantes qui ont pris la relève : Camille, Pierrick, Elie, Martin, Paul, Grégoire, Katell, Mathis, Axel... Je laisse maintenant la place aux « anciens » pour transmettre religieusement les traditions ancestrales aux générations futures !

Merci aussi aux différents membres de l'équipe WET pour avoir survécu à ma gestion désastreuse des FOUPS, ainsi qu'aux différents experts en caractérisation que j'ai pu solliciter pour mes manips. Une pensée particulière à Bertrand le maître des SU pour sa flexibilité qui m'a beaucoup aidé.

Un grand merci à l'ensemble de l'équipe WET 3DI de ST Crolles. Vos accueils toujours plus innovants à chacune de mes irruptions sur site m'auront bien fait sourire : « Qu'est-ce que tu fais là », « Tu t'es perdu ? » « Le CEA est fermé aujourd'hui ? » ... J'imagine que par pudeur vous cachez à votre manière votre affection à mon égard. Pour vous éviter une visite de l'inspection du travail, je vais donc finir par un message plus classique mais qui reste néanmoins authentique : merci ! Merci à tous pour m'avoir accompagné durant ces trois années et demie, et d'avoir sacrifié vos poils lors de mon pot de thèse. Je garderai de bons souvenirs de mes passages à Crolles et de nos discussions que ce soit en conférence, en weekly, ou en salle blanche ! (Update : finalement je ne suis pas parti très loin ... N'oubliez pas de me prévenir au moindre signe de gâteau)

Pour finir un grand merci à mes amis (rencontrés ailleurs qu'au boulot, ne vexons personne) et à ma famille, qui m'ont permis d'avoir de nombreux moments de détente et d'évasion au cours de ces trois années. Que ce soit au badminton, aux scouts, au ski, en trek, à la coloc, sur Paris ou sur Grenoble, en montagne, à la plage, au bar ... vous avez tous contribué à ce travail en m'accompagnant à travers ces trois années ! La liste de personnes et d'anecdotes qui me vient à l'esprit est longue alors que j'écris ces dernières lignes de mon manuscrit, voyons maintenant ce que la suite nous réserve !!!





---

# Table des matières

---

<b><u>Glossaire</u></b> .....	<b>5</b>
<b><u>Introduction générale</u></b> .....	<b>7</b>
<b><u>Chapitre 1 : Etat de l'Art</u></b> .....	<b>9</b>
<b>I. Présentation générale du domaine de la microélectronique...</b>	<b>12</b>
1. La naissance du transistor et de la microélectronique.....	12
2. La microélectronique de nos jours.....	13
3. Tendances générales de la fabrication de circuits intégrés .....	16
<b>II. La gestion de la contamination en microélectronique .....</b>	<b>17</b>
1. Les types de contamination et leurs conséquences .....	17
2. Les sources de contamination et les moyens mis en place pour limiter leur présence.....	18
3. Les contraintes du retrait de la contamination par les procédés de nettoyage et ses nouveaux défis.....	18
<b>III. Description du retrait particulaire d'un point de vue énergétique .....</b>	<b>21</b>
1. Les interactions prépondérantes entre les particules et un substrat.....	21
2. Comparaison avec le collage direct de deux plaques de silicium .....	26
3. Critères jouant sur l'adhésion d'une particule.....	27
4. Stratégies possibles du détachement particulaire .....	29
<b>IV. Les procédés de retrait particulaire actuels .....</b>	<b>32</b>
1. Les procédés de retrait particuliers actuels .....	32
2. Les enjeux des procédés de retrait particulaire .....	35
3. Le nettoyage par l'étalement temporaire d'un film de résine .....	36
<b>V. Le procédé « Nanolift » .....</b>	<b>45</b>

1. Le procédé « Nanolift » dans la littérature .....	45
2. L'organisation des films de résine formés de deux polymères non-miscibles .....	50
3. Paramètres influant sur l'efficacité de retrait particulaire des procédés d'étalement temporaire de film de résine .....	54
<b>VI. Conclusion du chapitre et objectifs de la thèse .....</b>	<b>57</b>
<b>VII. Références .....</b>	<b>58</b>
<b>VIII. Annexe .....</b>	<b>64</b>
1. Les sources de contamination et les moyens mis en place pour limiter leur présence.....	64

## **Chapitre 2 : Matériels et Méthodes .....67**

<b>I. Le procédé « Nanolift » au sein du CEA Leti .....</b>	<b>70</b>
1. L'étalement de la résine .....	70
2. Le retrait de la résine par distribution d'ammoniaque diluée .....	72
3. Comparaison du protocole mis en place au CEA avec la littérature .....	74
<b>II. Les substrats et traitements de surface utilisés .....</b>	<b>76</b>
1. Substrat de silicium .....	76
2. Couche mince de Carbonitride de silicium (SiCN) .....	78
3. Plaques structurées.....	78
<b>III. Caractérisation de surface des substrats.....</b>	<b>80</b>
1. Mesure d'Angle de goutte et d'énergie de surface .....	80
2. Mesures par spectrométrie photo-électronique à rayon X (XPS) .....	83
<b>IV. Caractérisation du film de résine .....</b>	<b>87</b>
1. Mesure de l'épaisseur du film de résine par ellipsométrie .....	87
2. Caractérisation de la topographie de la surface du film de résine par microscope à force atomique (AFM) .....	88
3. Caractérisation de la composition chimique du film de résine .....	89
<b>V. Mesure de la contamination particulaire et méthode de dépôt de particules utilisée.....</b>	<b>92</b>
1. Caractérisation des particules .....	92
2. Méthode de contamination intentionnelle de particules .....	95
<b>VI. Conclusion du chapitre.....</b>	<b>99</b>
<b>VII. Références .....</b>	<b>100</b>

## **Chapitre 3 : Etude de l'organisation spatiale et du retrait du film de résine .....101**

<b>I. Organisation et retrait du film de résine sur substrat de silicium</b> .....	<b>104</b>
1. Premières caractérisations des films de résine .....	104
2. Evolution de l'organisation du film de résine avec la distribution d'ammoniaque diluée .....	111
3. Synthèse de l'organisation du film de résine sur silicium et de ses conséquences sur la distribution en ammoniaque diluée.....	118
<b>II. Généralisation de l'organisation et du retrait du film de résine à l'ensemble des substrats</b> .....	<b>122</b>
1. L'oxydation des films minces de SiCN par la distribution d'eau ozonée .....	122
2. Détermination de l'énergie de surface limite pour le retrait du film de résine .....	128
<b>III. Etalement de la résine et distribution d'ammoniaque diluée sur les surfaces structurées</b> .....	<b>131</b>
1. Les tranchées.....	131
2. Evaluation sur des grilles de transistors .....	133
<b>IV. Conclusion du chapitre</b> .....	<b>137</b>
<b>V. Références</b> .....	<b>138</b>
<b>VI. Annexe</b> .....	<b>140</b>
1. Réflexion acoustique .....	140
2. Faisceau d'ions focalisés et microscope électronique à balayage .....	140

## **Chapitre 4 : Evaluation et compréhension du retrait particulière.....141**

<b>I. Evaluation du retrait particulière par le procédé Nanolift standard sur substrat de silicium</b> .....	<b>144</b>
1. Evaluation du retrait de différentes particules déposées intentionnellement sur substrat de silicium.....	144
2. Augmentation de l'adhésion des particules sur silicium hydrophile .....	147
<b>II. Optimisation du procédé</b> .....	<b>155</b>
1. Validation de la préparation de surface en eau ozonée des films minces de SiCN préalablement au procédé Nanolift .....	155
2. Variation de la proportion de mélange des deux polymères.....	158
3. Variation de l'épaisseur du film de résine .....	163

4. Ajout d'une étape de recuit de la résine .....	169
5. Variation de la séquence d'ammoniaque dilué .....	175
6. La séquence du procédé Nanolift la plus intéressante industriellement .....	176
<b>III. Validation du procédé optimisé d'un point de vue industriel .....</b>	<b>179</b>
1. Comparaison de la séquence optimisée avec des procédés de nettoyage de référence .....	179
2. Evaluation du nettoyage de surfaces structurées .....	180
3. Analyse du cycle de vie et du coût du procédé .....	185
<b>IV. Conclusion du chapitre.....</b>	<b>189</b>
<b>V. Références.....</b>	<b>190</b>
<b><u>Conclusion et Perspectives</u> .....</b>	<b>193</b>
<b><u>Abstract</u> .....</b>	<b>199</b>
<b><u>Résumé</u> .....</b>	<b>201</b>

---

# Glossaire

---

---

## Equipements et Paramètres des procédés

---

- **CMP** : Chemical Mechanical Planarization, catégorie de procédé de la microélectronique ayant pour but le polissage de la surface
- **Distribution** : Terme utilisé pour décrire le versement d'une solution de nettoyage sur une plaque
- **Etalement** : Terme utilisé pour exprimer le dépôt de la résine sur la plaque
- **POR** : Process Of Record soit procédé de référence
- **RPM** : Revolutions Per Minute ou tours par minute.
- **SOKUDO DUO** : piste de lithographie commercialisée par la société SCREEN
- **SP3** : Surfscan 3, équipement de la société KLA permettant de dénombrer les défauts présents sur la surface totale d'une plaque plane
- **SU3100** : équipement monoplaque entièrement automatisé de la société SCREEN, permet la distribution de solutions de nettoyage

---

## Instituts et Sociétés

---

- **LETI** : Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Information
- **IEMN** : Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie basé à Louvain
- **IMEC** : Institut de recherche inter-universitaire flamand en microélectronique et nanotechnologies
- **ITRS, anciennement IRDS** : International Technology Roadmap for Semiconductors / International Roadmap for Devices and Systems: un groupe d'experts de l'industrie publiant des rapports réguliers afin de guider l'industrie microélectronique
- **SCREEN** : Société ayant développé le procédé étudié durant cette thèse

---

## Matériaux et substrats

---

- **a-C** : Carbone amorphe
- **Ceria** : Oxyde de cerium
- **FOUP** : Front Opening Unified Pod, conteneurs où sont stockées les plaques entre les différentes étapes de fabrication
- **Grille** : électrode centrale d'un transistor
- **OSG** : Organosilica glass, type de matériau isolant utilisé en microélectronique
- **Plaque** : Disque de silicium de 300mm de diamètre utilisé pour la fabrication simultanée de multiples circuits intégrés identiques
- **Si** : Silicium, matériau utilisé comme base des circuits intégrés
- **SiCN** : Carbonitride de silicium
- **Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>** : Nitrure de silicium
- **SiO<sub>2</sub>** : Oxyde de Silicium



- **SOI** : Silicon On Insulator : Alternative au silicium brut dans la réalisation de circuits intégrés, constituée d'un empilement d'une couche de silicium sur une couche d'isolant
- **SPAD** : Single-Photon Avalanche Diode, type de circuits intégrés
- **SRAM** : Static Random Access Memory, type de circuits intégrés
- **Structures** : Terme utilisé dans ce manuscrit pour désigner les motifs en trois dimensions créés lors de la fabrication de circuits intégrés

---

### Polymères

---

- **PMDS** : Polydiméthylsiloxane
- **PMMA** : Polyméthacrylate de méthyle
- **PS** : Polystyrène

---

### Solutions chimiques

---

- **DIO<sub>3</sub>** : Eau ozonée, eau dans laquelle de l'ozone a été dissout
- **HF** : Acide fluorhydrique, grave l'oxyde de silicium et crée une passivation de surface par des liaisons Si-H
- **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** : Peroxyde d'hydrogène
- **IPA** : Isopropanol. Un solvant qui a la propriété de dissoudre la résine du procédé étudié
- **NH<sub>4</sub>OH** : Ammoniaque, utilisé pour entraîner le retrait du film de résine de la surface à nettoyer
- **SC1** : Standard Clean 1 ou chimie standard 1, composée de NH<sub>4</sub>OH de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et d'eau utilisée pour le nettoyage des plaques et permettant la formation d'un oxyde chimique de silicium.

---

### Techniques de caractérisation

---

- **AFM** : Microscope à force atomique, analyse de la topographie de surface
- **ATR FTIR** : La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par réflectance totale atténuée, caractérisation des liaisons chimiques présentes dans l'échantillon
- **Ellipsométrie** : obtention de l'épaisseur de couches minces
- **MEB** : Microscope Electronique à Balayage, obtention d'images en haute résolution
- **ToF-SIMS** : Spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol, analyse de la composition chimique de couches minces
- **XPS** : Spectrométrie photo-électronique à rayon X, obtention d'informations qualitatives et quantitatives sur la composition chimique de la surface analysée

---

### Vocabulaire relatif au procédé étudié

---

- **Nanolift** : Dénomination parfois utilisée dans la littérature pour désigner le procédé étudié durant cette thèse
- **PRE** : Particle Removal Efficiency : Efficacité de retrait particulaire exprimée par un pourcentage de particules retirées par le procédé de nettoyage
- **Résine** : Terme utilisé dans ce manuscrit pour désigner le mélange des deux polymères contenus dans la formulation standard
- **Formulation standard** : Solution utilisée pour l'étalement de la résine dans le procédé Nanolift de référence

---

# Introduction Générale

---

Plusieurs centaines d'étapes sont nécessaires à la fabrication de circuits intégrés à partir d'un disque silicium. Certaines d'entre elles ont pour but de retirer les particules potentiellement présentes. Ces étapes de retrait de la contamination particulaire sont cruciales pour l'industrie de la microélectronique afin de maximiser le pourcentage de circuits intégrés fonctionnels en fin de fabrication. En effet, la présence de particules peut avoir pour conséquence la mauvaise réalisation des étapes de fabrication suivantes, entraînant le dysfonctionnement du circuit intégré final. Ces étapes de retrait particulaire doivent donc être capables de retirer les particules de tailles, de natures chimiques et de formes variées.

Par ailleurs, depuis ses débuts l'industrie microélectronique cherche à réduire les dimensions des circuits intégrés afin de maximiser leur nombre par unité de surface. Cette miniaturisation amène à la création de circuits intégrés aux architectures complexes et possédant aujourd'hui des dimensions caractéristiques de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

Or, les techniques conventionnelles de retrait particulaire peuvent s'avérer incompatibles avec le nettoyage de ces nouvelles structures complexes et fragiles. En effet, leur application peut causer des dommages physiques aux structures. Un tel endommagement entraîne des conséquences tout aussi néfastes pour les circuits intégrés que la présence de particules.

Dans ce contexte, l'industrie cherche à mettre au point des procédés de retrait particulaire innovants afin pallier les limitations des techniques de nettoyages actuelles. Certains de ces nouveaux procédés sont basés sur l'étalement puis le décollement d'un film de résine. Lors du décollement, le film de résine entraîne avec lui la particule en raison des liaisons de surface les reliant. Le procédé de nettoyage étudié au cours de ces travaux de thèse appartient à cette nouvelle famille de procédés avec la spécificité d'utiliser une résine composée de deux polymères organiques immiscibles. Cette résine est étalée par centrifugation puis retirée par une distribution d'ammoniaque dilué à température ambiante. Cette dernière étape a pour but de dissoudre l'un des deux polymères pour provoquer la délamination puis le soulèvement du film de résine grâce aux forces de trainée et de portance.

Ces travaux de thèse ont eu pour objectifs de comprendre les mécanismes à l'origine du décollement de la résine et du retrait particulaire qu'il occasionne, et de démontrer la pertinence de ce procédé dans un contexte industriel. Ce manuscrit présente les principaux résultats et conclusions de ces travaux. Il est organisé en quatre chapitres.

Le **premier chapitre** vise à contextualiser ces travaux en introduisant les spécificités du domaine de la microélectronique et les bases théoriques de l'adhésion et du retrait de particules sur un substrat. Certaines techniques de nettoyage conventionnelles seront aussi

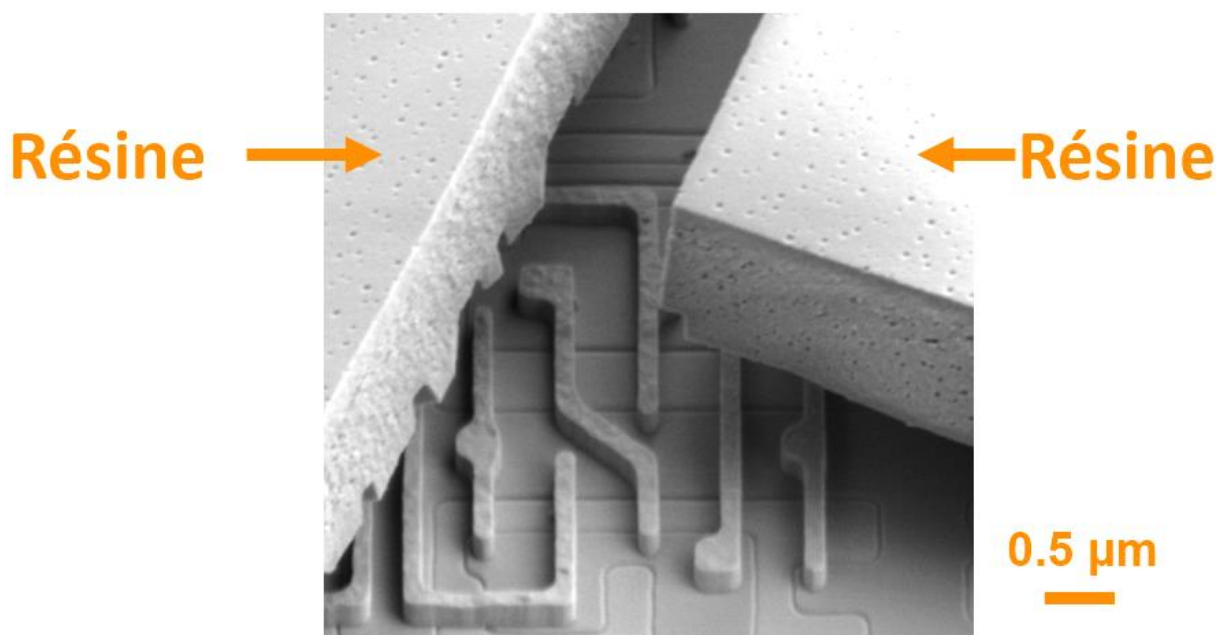
explicitées avant que les procédés de nettoyage par étalement temporaire d'un film de résine ne soient analysés.

Le **deuxième chapitre** est consacré à l'ensemble des moyens qui ont été mis en œuvre afin d'étudier ce procédé. Il détaille les matériaux, les techniques de caractérisation et les protocoles utilisés.

Le **troisième chapitre** porte sur la compréhension des mécanismes de décollement du film de résine par la distribution d'ammoniaque diluée. Il permettra d'introduire les spécificités de l'organisation spatiale des deux polymères immiscibles au sein du film de résine, et leur conséquence sur le décollement du film de résine. Ce chapitre témoignera notamment de l'importance de la préparation des surfaces d'étalement dans le bon déroulement du procédé.

Le **quatrième chapitre** présente les résultats relatifs au retrait particulière occasionné par ce procédé. L'optimisation du procédé par différents paramètres sera notamment étudiée. Enfin, des évaluations industrielles de ce procédé seront présentées afin de juger de la pertinence de l'utilisation de ce procédé au niveau industriel.

En **conclusion**, on cherchera à synthétiser les principaux résultats présentés dans les quatre chapitres de ce manuscrit, afin d'apporter une réponse synthétique aux objectifs de cette thèse. Des **perspectives** seront ensuite proposées dans le but de fournir des propositions de continuation à ces travaux.



---

# Chapitre 1 : Etat de l'Art

---

## Synopsis

*Ce chapitre vise à contextualiser les travaux réalisés sur ce procédé de retrait particulaire. Le domaine de la microélectronique et la fabrication des circuits intégrés seront introduits. Dans cette industrie, il est essentiel d'effectuer des nettoyages réguliers aux différentes étapes de fabrication afin d'éviter toute forme de contamination. Certains procédés de nettoyage se concentrent sur l'élimination des particules. Cependant, l'évolution de la microélectronique entraîne de nouvelles contraintes pour ces procédés de retrait particulaire ce qui conduit aujourd'hui au développement de techniques de nettoyage innovantes. Le procédé étudié fait partie de ces avancées, mais son utilisation est limitée en raison d'une compréhension insuffisante des mécanismes impliqués.*

## Table des matières

<b>I. Présentation générale du domaine de la microélectronique...</b>	<b>12</b>
1. La naissance du transistor et de la microélectronique.....	12
2. La microélectronique de nos jours.....	13
A) <i>Des circuits intégrés omniprésents dans notre quotidien</i> .....	13
B) <i>Les étapes de fabrication d'un circuit intégré de nos jours</i> .....	13
3. Tendances générales de la fabrication de circuits intégrés .....	16
<b>II. La gestion de la contamination en microélectronique .....</b>	<b>17</b>
1. Les types de contamination et leurs conséquences .....	17
2. Les sources de contamination et les moyens mis en place pour limiter leur présence .....	18
3. Les contraintes du retrait de la contamination par les procédés de nettoyage et ses nouveaux défis.....	18
<b>III. Description du retrait particulaire d'un point de vue énergétique .....</b>	<b>21</b>
1. Les interactions prépondérantes entre les particules et un substrat.....	21
A) <i>La force électrostatique</i> .....	21
B) <i>La force de van der Waals</i> .....	22
C) <i>La force capillaire</i> .....	23
D) <i>L'équilibre entre les forces répulsives et attractives pour une particule piégée sur un substrat</i> .....	24
E) <i>Ordres de grandeur respectifs des forces attractives</i> .....	25
2. Comparaison avec le collage direct de deux plaques de silicium .....	26
3. Critères jouant sur l'adhésion d'une particule.....	27
4. Stratégies possibles du détachement particulaire .....	29
<b>IV. Les procédés de retrait particulaire actuels .....</b>	<b>32</b>
1. Les procédés de retrait particuliers actuels .....	32
A) <i>Le retrait par gravure chimique</i> .....	32
B) <i>Le retrait par brosse</i> .....	32
C) <i>Le retrait par ondes acoustiques</i> .....	33
D) <i>Le retrait par spray</i> .....	33

2. Les enjeux des procédés de retrait particulière .....	35
3. Le nettoyage par l'étalement temporaire d'un film de résine .....	36
A) <i>Principe général</i> .....	36
B) <i>Interactions entre la résine et le substrat ou la particule</i> .....	37
C) <i>Le retrait du film de résine</i> .....	38
D) <i>Les mécanismes de retrait du film de résine</i> .....	40
E) <i>Résultats globaux obtenus</i> .....	43
F) <i>Procédés par écoulement de solutions polymériques aqueuses</i> .....	43
<b>V. Le procédé « Nanolift » .....</b>	<b>45</b>
1. Le procédé « Nanolift » dans la littérature .....	45
A) <i>Description du protocole</i> .....	45
B) <i>Les choix techniques du procédé « Nanolift »</i> .....	47
C) <i>Evaluation de l'efficacité du procédé</i> .....	49
2. L'organisation des films de résine formés de deux polymères non-miscibles .....	50
A) <i>Origine de cette organisation</i> .....	50
B) <i>La formation des domaines</i> .....	52
C) <i>Paramètres influant sur cette organisation</i> .....	53
3. Paramètres influant sur l'efficacité de retrait particulière des procédés d'étalement temporaire de film de résine .....	54
A) <i>La nature du polymère non soluble à l'ammoniaque</i> .....	54
B) <i>Les paramètres de l'étalement du film de résine</i> .....	54
C) <i>Le retrait du film de résine</i> .....	55
<b>VI. Conclusion du chapitre et objectifs de la thèse .....</b>	<b>57</b>
<b>VII. Références .....</b>	<b>58</b>
<b>VIII. Annexe .....</b>	<b>64</b>
1. Les sources de contamination et les moyens mis en place pour limiter leur présence.....	64

## I. Présentation générale du domaine de la microélectronique

Cette section a pour but de retracer l'évolution de la microélectronique depuis ses débuts jusqu'aux tendances prévues pour les années à venir. Elle offre les premiers éléments permettant de situer le sujet de cette thèse dans le cadre de la progression constante des procédés de fabrication de la microélectronique.

### 1. La naissance du transistor et de la microélectronique

La microélectronique partage de nombreuses similitudes et concepts communs avec l'électronique traditionnelle. La microélectronique est d'ailleurs parfois considérée comme une spécialité du domaine de l'électronique. Ces deux branches de la physique s'attachent à construire des appareils capables de gérer des signaux électriques dans le but de transmettre ou recevoir de l'information à partir de différents éléments appelés composants [1]. La principale différence réside dans la dimension des composants utilisés. En effet la découverte et le développement des matériaux semi-conducteurs dans les années 50 et 60 a lancé la miniaturisation des composants électroniques de l'époque à l'échelle micronique, posant les bases de la microélectronique. La différence de dimension des composants induit une conception, une fabrication et une application distinctes entre les composants utilisés en électronique et en microélectronique. Par extension le terme microélectronique désigne l'ensemble des technologies de fabrication des composants utilisés en microélectronique.

Parmi les différents composants de la microélectronique, seul le fonctionnement du transistor sera détaillé en raison de son omniprésence et de la portée de son invention. Le transistor doit sa conception à trois chercheurs des laboratoires Bell (John Bardeen, William Shockley et Walter Brattain) en 1947. Il s'agit d'un dispositif permettant de moduler le courant à travers deux électrodes, appelées le drain et la source, en utilisant une électrode centrale appelée grille. Les transistors sont fabriqués à partir d'un matériau semi-conducteur, généralement le silicium. Les Figure 1 (a) et Figure 1 (b) présentent respectivement le schéma d'un transistor à effet de champ à grille isolée (MOSFET) et une image obtenue par microscopie électronique en transmission d'un tel dispositif.

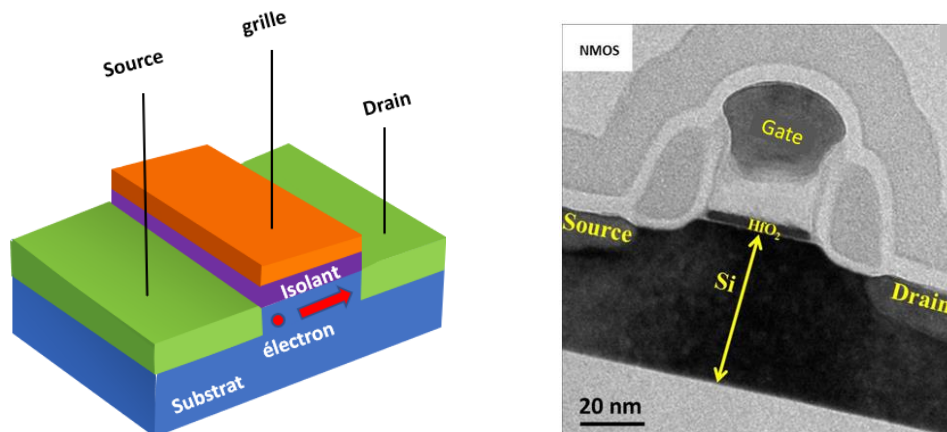


Figure 1 : (a) Schéma d'un MOSFET représentant les trois éléments principaux : la source, la grille et le drain. Inspiré de [2] et (b) Image obtenue par microscopie électronique en transmission d'un transistor MOSFET [3]

La source et le drain fonctionnent comme des réservoirs de charges. Ces deux zones sont formées par l'implantation d'atomes dopant dans le substrat, créant des charges libres. La grille module localement la densité de porteurs de charges du canal séparant la source et le drain. Elle permet de piloter la commutation entre l'état bloqué et l'état passant du courant entre la source et le drain. Une analogie couramment utilisée pour expliquer son

fonctionnement est celle d'un robinet d'eau, la grille jouant le rôle du pas de vis du robinet régulant le débit d'eau. L'isolant qui sépare la grille du substrat est appelé oxyde de grille.

En raison de leur dimension réduite, les différents types de composants microélectroniques sont généralement rassemblés sur un même boîtier appelé circuit intégré. Ce circuit intégré est le circuit final formé par les composants microélectroniques et permet de réaliser diverses fonctions électroniques, potentiellement complexes. On le désigne couramment par les termes de puce ou puce électronique. Par exemple, lorsque plusieurs transistors sont correctement connectés dans un circuit, ils peuvent former toutes les portes logiques possibles. Ces fonctions logiques sont devenues indispensables au codage et à la transmission de l'information. Le premier circuit intégré a été inventé par Jack Kilby en 1958 alors qu'il travaillait chez Texas Instruments. Il devint co-lauréat du prix Nobel de physique en 2000 pour sa participation à cette invention qui mena au début de l'industrialisation de la fabrication des puces électroniques.

## 2. La microélectronique de nos jours

### I.2.A. Des circuits intégrés omniprésents dans notre quotidien

L'informatique, la téléphonie, l'automobile, la photographie numérique : en quelques décennies seulement, les circuits intégrés sont devenus omniprésents dans notre quotidien. Le développement de la microélectronique depuis ses débuts jusqu'à nos jours a été à la base de nombreux progrès techniques. Ces derniers ont notamment été rendus possibles grâce à la diversification des fonctions réalisables par ces puces. Une puce peut maintenant réunir des fonctions numériques et analogiques. Par exemple, un imageur a pour but de capturer des photons lumineux et de les traduire en signaux électriques. Cela permet ensuite d'afficher une image fidèle sur un écran. De plus, les performances de ces puces n'ont cessé d'augmenter au fil des années, offrant des fonctionnalités de plus en plus avancées.

Ce gain de performances et cette démocratisation des objets technologiques de pointe sont étroitement liés à la course à la miniaturisation des composants microélectroniques. Cette course s'est progressivement mise en place entre les différents acteurs de la microélectronique, le but étant de produire un maximum de circuits intégrés par unité d'espace, afin de réduire les coûts de fabrication par puce et de complexifier leurs fonctions. En 1975, Gordon Moore co-fondateur d'Intel postula sur le doublement du nombre de transistors par unité d'espace tous les deux ans [4]. Cette prédiction s'est révélée exacte depuis 1971 mais en février 2016 l'International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS), un groupe d'experts de l'industrie, entérine officiellement l'abandon de cette loi, le rythme n'étant tout simplement plus tenable. Le suivi de cette loi empirique a conduit à des progrès constants dans le secteur de la microélectronique jusqu'à aujourd'hui. Certains circuits intégrés sont désormais constitués de composants dont les dimensions critiques sont inférieures à 10 nanomètres. A titre d'exemple dans les micro-processeurs d'Intel, les dimensions minimales des composants sont passées de 10  $\mu\text{m}$  en 1971 à 5 nm en 2020 [5].

### I.2.B. Les étapes de fabrication d'un circuit intégré de nos jours

En raison de ses propriétés de semiconducteur, le matériau utilisé comme base des circuits intégrés est aujourd'hui le silicium. Il est extrait du sable et cristallisé sous forme de lingot monocristallin cylindrique de plusieurs dizaines de centimètres de diamètre comme le montre la Figure 2 (a). Les lingots sont obtenus à partir d'un germe cristallin par le procédé de Czochralski, dont les conditions fixent le diamètre des lingots obtenus. Les lingots sont



ensuite sciés en tranches d'une épaisseur de l'ordre de 750 micromètres donnant ainsi des plaques circulaires (appelées wafers en anglais), visibles en [Figure 2 \(a\)](#). Ce sont sur ces plaques de silicium que sont fabriqués simultanément de multiples circuits intégrés identiques, comme montré en [Figure 2 \(b\)](#).



Figure 2 : Photographies de lingots de silicium et des plaques issues de ces lingots (a) et d'une plaque de silicium de 300mm de diamètre sur laquelle des circuits intégrés identiques sont en train d'être fabriqués (b).

Source [6] et [1]

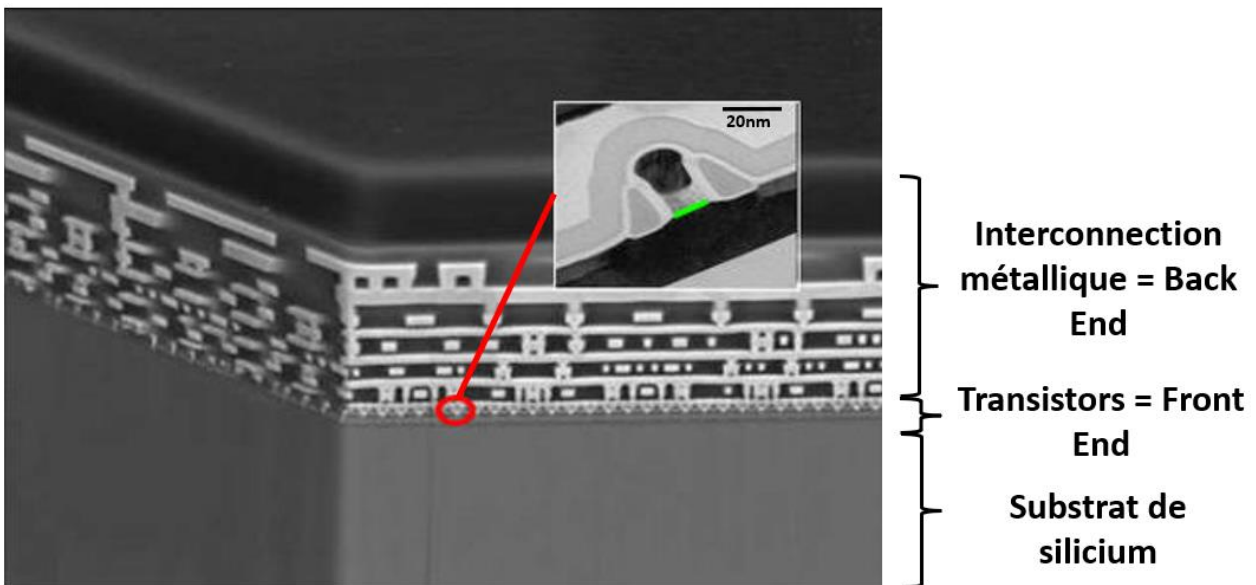
Plusieurs centaines d'étapes successives sont nécessaires pour fabriquer ces circuits intégrés à partir d'une plaque de silicium. Ces étapes sont distinctes les unes des autres, mais peuvent être regroupées en sept catégories :

1. *Le dopage* : Il rend possible l'introduction d'atomes dans un matériau. Dans le cas du silicium, le dopage peut modifier sa conductivité. Le dopage peut être réalisé par implantation ionique ou dans des fours en présence de gaz.
2. *Les dépôts* : Ils permettent de déposer des couches conductrices ou isolantes sur la plaque. L'épitanie, l'électrochimie ou le dépôt en phase vapeur sont des exemples de techniques de dépôt.
3. *La gravure* : Elle a pour objectif de retirer de la matière de la plaque. On distingue la gravure sèche utilisant des réactifs gazeux et dans certains cas un plasma, de la gravure humide qui nécessite des réactifs liquides.
4. *La lithographie* : Elle permet de reproduire des motifs sur une résine et de masquer certaines zones de la plaque afin de localiser certains procédés de dopage ou de gravure dans des zones bien spécifiques de la plaque. Il existe plusieurs catégories de lithographies, la plus courante utilise une résine photosensible, on parle alors de photolithographie.
5. *Le traitement thermique* : Les recuits sont effectués dans des fours et peuvent avoir différents buts comme la création d'un oxyde de silicium, la diffusion des dopants, ou le réarrangement des défauts atomes formant les réseaux cristallins.
6. *Le polissage mécano-chimique (CMP)* : Il permet de retirer de la matière et de réduire la rugosité de la surface de la plaque. Il utilise l'action combinée d'un tissu de polissage et des effets chimiques et abrasifs d'une solution de polissage appelée slurry.
7. *Le traitement de surface* : Il permet d'adresser plusieurs problématiques :
  - a. Le retrait de toute forme de contamination de la plaque sans endommager les structures créées précédemment. Le terme « contamination » ainsi que les conséquences de sa présence sur les circuits intégrés seront explicités en [sous-section II.1](#). Le procédé de

retrait étudié lors de ces travaux de thèse fait partie de ce type de procédés communément appelés opérations de « nettoyage ».

- b. Le retrait des résines utilisées en lithographie, ou des résidus de matériaux après une gravure sèche.
- c. La modification des liaisons de surface afin de créer un des liaisons de surface spécifique (avant certains dépôts) ou une couche de passivation. On parle communément d'une étape de préparation de surface.

De manière simplifiée, un circuit intégré se compose de deux parties distinctes visualisables sur la [Figure 3](#), image en coupe d'un type spécifique de circuit intégré appelé microprocesseur.



*Figure 3 : Image obtenue au microscope électronique à balayage d'une coupe d'un microprocesseur – image provenant de [7]*

On distingue sur cette image :

- La partie active correspondant aux composants fabriqués dans le substrat de silicium, tels que les transistors. Les étapes de fabrication de ces structures sont appelées étapes FEOL (Front End Of Line)
- La seconde partie concerne les interconnexions métalliques qui permettent de relier les composants entre eux. Les étapes de fabrication de ces structures sont appelées étapes BEOL (Back End Of Line)

Après avoir suivi l'ensemble des étapes du processus de fabrication, les circuits intégrés sont testés, découpés et encapsulés dans un boîtier individuel pour les protéger avant d'être livrés au client. De nombreux acteurs répartis sur différents continents sont impliqués dans la fabrication d'un circuit intégré. La fabrication d'une puce s'inscrit dans la mondialisation de l'économie. Aucun pays ne possède aujourd'hui la capacité de maîtriser l'ensemble des étapes de fabrication d'une puce.

### 3. Tendance générale de la fabrication de circuits intégrés

La sous-section précédente a souligné l'importance de la quête de la miniaturisation des composants dans le développement de l'industrie de la microélectronique. Cette stratégie reste d'actualité pour certains fabricants de puces électroniques, comme le fabricant taïwanais TSMC qui a annoncé fin 2022 la production de circuits intégrés composés de transistors de 3nm. Cependant, cette course à la miniaturisation n'est plus universelle pour plusieurs raisons :

- Seuls quelques géants peuvent investir les sommes colossales nécessaires à la poursuite de cette stratégie.
- La loi de Moore se heurte à la limite physique de la réduction des dimensions des transistors.
- La pertinence de la loi de Moore est remise en question par certains observateurs au vu du défi de la consommation énergétique mondiale. Sous cet angle, la recherche de la réduction de la consommation électrique des circuits intégrés devient plus pertinente que la miniaturisation.

Certains industriels anticipant la limite de la loi de Moore ont modifié leur feuille de route afin de rester compétitifs. Leur objectif est de développer des circuits intégrés à l'architecture novatrice, combinant plusieurs fonctions distinctes, telles que des fonctions de mémoire et de calcul. On parle alors d'une stratégie de « More than Moore ». Ainsi, on part désormais des besoins spécifiques des clients pour trouver des solutions techniques afin de les satisfaire. Ces solutions techniques entraînent l'apparition de nouvelles problématiques qui ne peuvent parfois pas être résolues par les procédés de fabrication actuels.

Cette section a retracé les grandes lignes du développement des circuits intégrés depuis la création des premiers transistors dans les années 60 jusqu'à nos jours. Durant cette période la production et la présence des circuits intégrés dans notre quotidien ont explosé.

Les circuits intégrés sont fabriqués à partir de plaques de silicium en utilisant une succession de plusieurs centaines de procédés regroupés en différentes catégories. Les développements futurs de la microélectronique reposent sur deux approches distinctes : le « More Moore » qui vise à poursuivre la miniaturisation et le « More than Moore » qui se concentre sur le développement de nouveaux circuits intégrés combinant plusieurs fonctions distinctes. Ces deux approches présentent de nouveaux défis pour l'industrie et nécessitent la mise en œuvre de procédés innovants pour y faire face. Le procédé de nettoyage étudié durant cette thèse s'inscrit dans ce développement de nouveaux procédés afin de répondre à ces nouvelles problématiques.

## II. La gestion de la contamination en microélectronique

Le rôle des procédés de nettoyage dans la fabrication des circuits intégrés est de retirer les contaminants présents sur les plaques. En effet, la présence de contaminants lors de la fabrication des circuits intégrés a un impact direct sur le rendement des plaques, c'est-à-dire sur le pourcentage de circuits intégrés fonctionnels et fiables sur une plaque par rapport au nombre de circuits créés. Limiter leur présence et disposer de procédés permettant leur retrait à chaque étape de production ont toujours été des enjeux majeurs dans l'industrie des circuits intégrés.

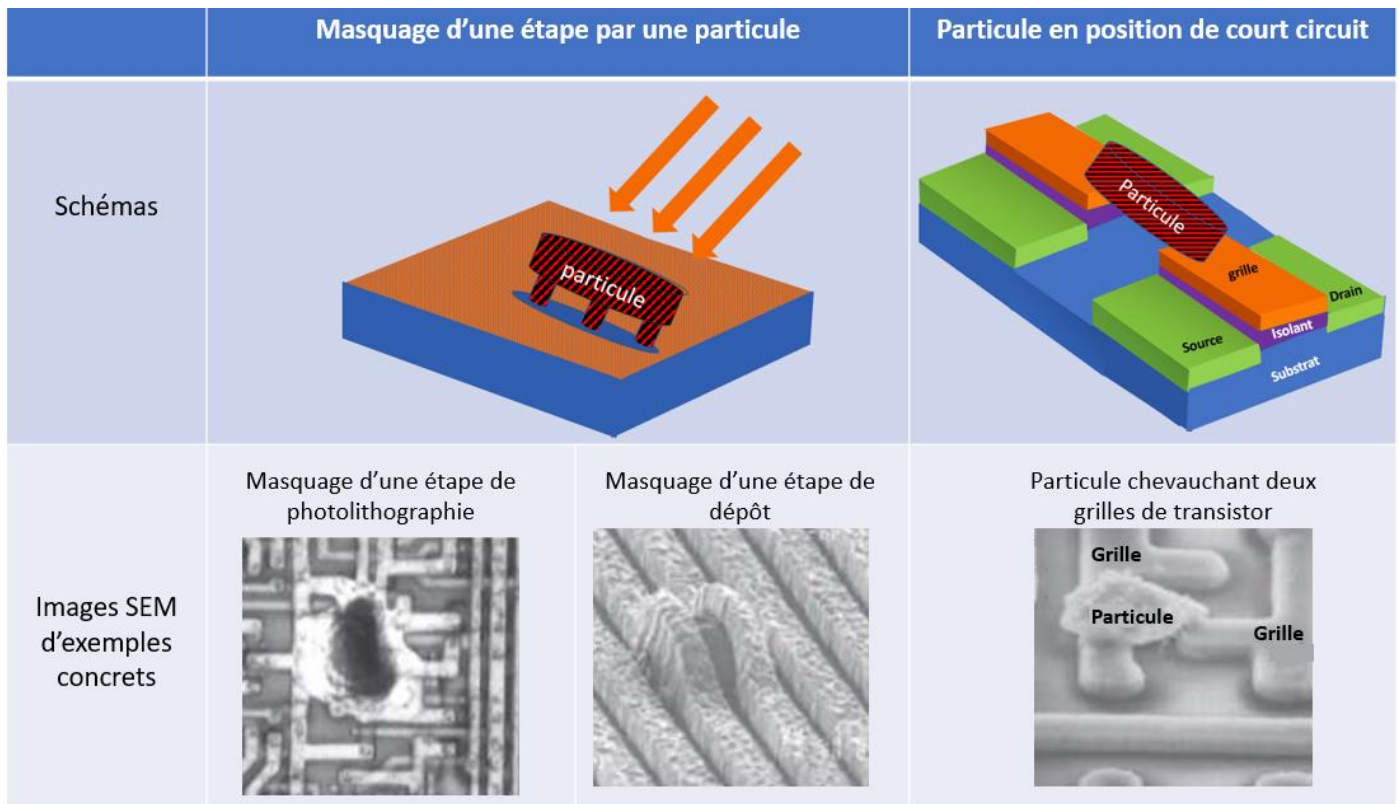
Cette section commencera par définir les différents types de contaminants en microélectronique et leurs impacts potentiels sur les procédés de fabrication. Leurs principales sources et les moyens mis en œuvre pour limiter leur présence dans les lieux de production des circuits intégrés seront ensuite examinés. Cependant, la simple limitation de la présence de contaminants est nécessaire mais pas suffisante, d'où l'importance des étapes de nettoyage dans la fabrication de circuits intégrés. On verra que les approches de développement de la microélectronique exposées dans la section précédente posent de nouveaux défis pour les procédés de nettoyage.

### 1. Les types de contamination et leurs conséquences

En microélectronique la contamination est généralement classifiée en trois grandes catégories : les métaux, les molécules et les particules. Ces contaminations peuvent affecter de manière directe les performances des dispositifs ou de manière indirecte en se déposant sur les masques, les optiques des scanners ou les résines photosensibles des étapes de photolithographie. Ces trois types de contamination et des exemples concrets de la conséquence de leur présence sont fournis ci-dessous :

1. **La contamination métallique**, soit les éléments métalliques présents sous forme élémentaire ou ionique, peut altérer les propriétés électriques des composants en raison de leur forte conductivité électrique. La partie FEOL d'un circuit intégré est particulièrement sensible à cette contamination. Par exemple dans le cas d'un transistor (illustré en [Figure 1 \(a\)](#)) la présence de métaux au niveau de l'oxyde de grille le rend conducteur, perturbant la modulation du courant par la grille avec la génération des courants de fuite. Le transistor est alors défectueux. Cette forme de contamination peut également entraîner la formation de siliciure par dissolution dans le silicium, modifier la cinétique de croissance ou induire l'apparition de défauts lors des dépôts [8].
2. **La contamination moléculaire** englobe les polluants présents sous forme liquide, gazeux ou sous forme de vapeur [9]. Ils sont classés en quatre groupes distincts : les acides, les bases, les composés organiques condensables et les dopants. Ce type de contamination peut avoir de nombreuses conséquences néfastes pour les puces [8] [10]. La présence de catalyseurs dans l'air peut entraîner des effets de corrosion ou de cristallisation des couches métalliques en réagissant avec l'air [11]. Mais l'exemple le plus courant est la perturbation des réactions acido-basiques en lithographie pendant le développement.
3. **La contamination particulaire** regroupe tous les types de particules indépendamment de leur nature chimique, de leur taille ou de leur forme. Leur présence peut avoir des conséquences irréversibles sur la fonctionnalité des puces. Elle peut notamment masquer des zones de la plaque lors des procédés de dopage, de gravure, de dépôt ou de lithographie. Ce masquage rendra le circuit intégré final défectueux comme la [Figure 4](#) l'illustre. La conductivité électrique des particules (cas des particules métalliques) est une autre raison de leur dangerosité pour les circuits intégrés. Leur présence peut entraîner la génération de

courants de fuite, des claquages de matériaux isolants, des discontinuités électriques ou des courts-circuits. On parle de particule tueuse lorsque la seule présence de la particule suffit à rendre le circuit intégré défectueux. Le cas schématisé en [Figure 4](#) montre une particule conductrice déposée entre deux grilles de transistors, rendant ces derniers défectueux.



*Figure 4 : Schémas et images SEM regroupant des exemples de conséquences de la présence d'une particule sur la suite de la fabrication du circuit intégré – images SEM de [8]*

## 2. Les sources de contamination et les moyens mis en place pour limiter leur présence

On dénombre trois sources principales de contamination lors de la fabrication des circuits intégrés : le personnel travaillant dans les installations de production des circuits intégrés, l'atmosphère c'est à dire l'air dans la zone de production et les procédés de fabrication. Différents moyens explicités en annexe, [section VIII](#) de ce chapitre, sont mis en place pour limiter la présence de contaminants au sein de la zone de production de circuits intégrés appelée salle blanche. Mais malgré les moyens mis en place dans les salles blanches, il est impossible d'éliminer complètement la présence de contaminants et donc le risque de contamination des circuits intégrés.

## 3. Les contraintes du retrait de la contamination par les procédés de nettoyage et ses nouveaux défis

Les procédés de nettoyage sont donc indispensables lors de la fabrication des circuits intégrés. Ces étapes représentent environ un tiers de l'ensemble des étapes nécessaires à la fabrication de circuits intégrés, en excluant les étapes de métrologie [12]. Choisis en fonction des risques identifiés pour le produit lors des étapes précédentes, les procédés de nettoyages doivent donc répondre à certaines contraintes afin de ne pas avoir des répercussions



négatives sur la suite de la fabrication des puces. Deux contraintes principales sont à prendre en compte pour le nettoyage en microélectronique.

1. La **compatibilité avec les matériaux présents**. Il est crucial que le procédé utilisé n'altère pas les propriétés des matériaux. Par exemple, l'utilisation de solutions acides ou basiques dans un procédé de traitement de surface peut entraîner des effets de corrosion sur certains métaux.
2. La **préservation des motifs** sur les plaques dites structurées, par opposition aux plaques planes qui n'en possèdent pas. Sur ce type de plaque la difficulté est de nettoyer des zones difficilement atteignables sans déformer les motifs. La [Figure 5](#) présente l'exemple de l'effondrement de nano-piliers à la suite d'un procédé de nettoyage utilisant une solution aqueuse.

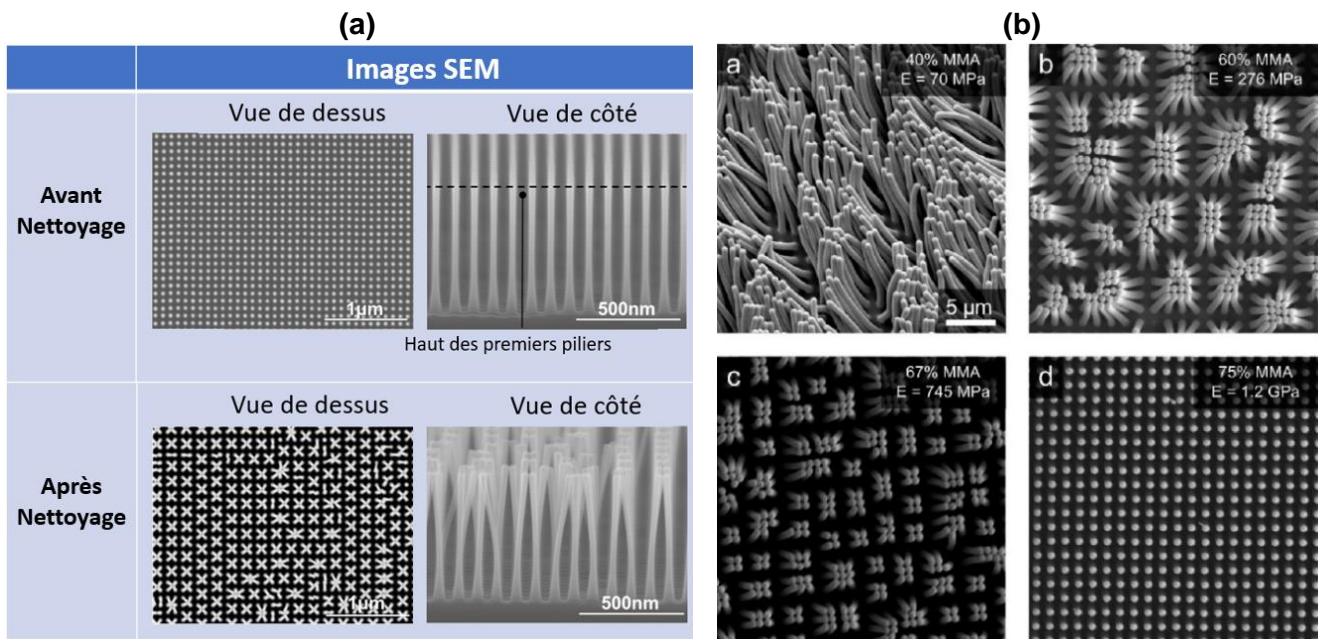


Figure 5 : Images SEM illustrant des problématiques de respect de motifs dans le cas du nettoyage de nano piliers de silicium (a) [13] et de nano piliers en polymères possédant différents modules d'Young (b) [14]

Renforcées par les évolutions récentes de la microélectronique (explicitées dans la sous-section I.1.3) ces contraintes imposent de nouveaux défis pour les procédés de nettoyage.

- Les niveaux de miniaturisations atteints par les circuits intégrés actuels et en développement rendent ces derniers de plus en plus sensibles à la présence de contaminants. Si on prend l'exemple de la contamination particulaire, on admet que la taille critique d'une particule tueuse correspond à la moitié de la longueur de grille des plus petits transistors constituant la puce. Pour les dimensions les plus avancées un facteur d'un quart est maintenant utilisé réduisant encore la taille critique d'une particule tueuse. Ainsi, la réduction des dimensions des composants des circuits intégrés nécessite de limiter la présence de particules de plus en plus petites sur les plaques. Aujourd'hui les procédés de retrait doivent donc être capables de retirer des particules de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, voire inférieures à 10 nanomètres pour les dernières technologies poursuivant la loi de Moore. La détermination des seuils de sensibilité des circuits intégrés à la contamination reste cependant complexe. Les seuils d'acceptabilité sur les plaques, dans les environnements de production ou dans les matières premières, sont déterminés de manière empirique à partir des problèmes de fabrication identifiés. Néanmoins l'organisme IRDS (International Roadmap for Devices and Systems) anciennement ITRS (International Technology Roadmap for

Semiconductors) [15] fixe des préconisations pour les seuils limites de ces contaminants dans ses rapports annuels. Les seuils recommandés diminuant continuellement à chaque rapport en raison de la poursuite de la miniaturisation, les processus de nettoyage doivent être de plus en plus efficaces pour répondre à ces exigences croissantes.

- La miniaturisation des motifs utilisés lors de la fabrication des circuits intégrés entraînent leur fragilisation en réduisant leur énergie de rupture. C'est pourquoi certains procédés de nettoyage, dont certains présentés en [section IV](#) de ce chapitre, ne peuvent plus être utilisés car ils pourraient endommager les motifs des plaques en raison des contraintes mécaniques qu'ils exercent.
- Le développement de nouveaux circuits intégrés, notamment grâce à la stratégie du « More than Moore » (sous-section I.3) entraîne l'émergence d'architectures innovantes et de nouveaux procédés de fabrication. Les procédés de nettoyages doivent s'adapter tout en restant compatibles avec les matériaux en présence et en préservant l'intégrité des motifs.

Cette section a présenté les trois catégories de contaminants qu'on trouve en salle blanche : les métaux, les molécules et les particules. Ces contaminants proviennent des opérateurs, de l'atmosphère de la salle blanche ainsi que des processus de fabrication eux-mêmes, ce qui rend les risques de contamination des circuits intégrés inhérents à leur production.

Les mesures mises en place en salle blanche visent à limiter la présence de contaminants, mais elles ne peuvent les éliminer complètement. C'est pourquoi des procédés de nettoyage sont nécessaires.

Ces procédés de nettoyage doivent prendre en compte les matériaux et les motifs présents sur les plaques afin de les préserver. Cependant, compte-tenu des évolutions de la microélectronique décrites dans la section précédente, les procédés de nettoyage actuellement utilisés en salle blanche ne sont parfois plus suffisants pour la fabrication de ces nouveaux circuits intégrés. Le procédé de nettoyage étudié durant cette thèse s'inscrit dans cette démarche de développement de procédés innovants pour le nettoyage particulière.

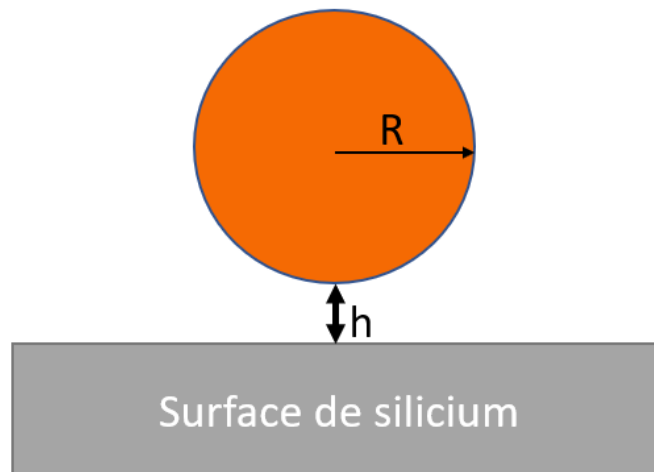
### III. Description du retrait particulaire d'un point de vue énergétique

Le retrait d'une particule d'une plaque nécessite de comprendre les interactions existantes entre cette particule et le substrat. Cette section détaillera dans un premier temps les forces dominant les interactions entre une particule et un substrat. Dans un second temps, les paramètres influençant l'adhésion entre une particule et un substrat seront discutés. Puis, les différentes stratégies pouvant entraîner le retrait de la particule seront décrites. Tous ces éléments permettront de comprendre les forces s'opposant au retrait d'une particule, les paramètres influençant ces forces ainsi que les moyens possibles pour retirer les particules.

#### 1. Les interactions prépondérantes entre les particules et un substrat

Il existe de multiples interactions possibles entre une particule et un substrat. Dans le cas général, trois forces dominent ces interactions par leur énergie : la force électrostatique, la force de van der Waals et la force capillaire [16]. Les conditions de validité et les expressions de ces forces seront données successivement avant que leurs ordres de grandeur respectifs soient comparés dans le cas d'une sphère d'oxyde de silicium sur un substrat de silicium parfaitement plat. Cette sous-section se référera aux annotations de la [Figure 6](#) ci-contre.

#### Particule sphérique d'oxyde de silicium



*Figure 6 : Schéma annoté d'une particule sphérique d'oxyde de silicium sur une surface plane de silicium*

La particule d'oxyde de silicium est représentée à une distance  $h$  de la surface de silicium. Le substrat et la surface possèdent une distance minimale les séparant appelée distance de Lennard Jones. Cette distance minimale est de l'ordre de l'angström pour deux surfaces de silicium liés par des forces de van der Waals [17] [18]. Cette distance varie en fonction des rayons atomiques des matériaux. L'existence de cette distance minimale sera explicitée dans cette sous-section.

##### III.1.A. La force électrostatique

La force électrostatique correspond aux interactions entre les différentes charges électriques en vue d'atteindre un équilibre. On peut considérer que les surfaces de la particule et du substrat sont chargées [19]. On se trouve donc dans le cas d'interaction d'une sphère et d'un plan chargés. La force résultante peut être attractive ou répulsive en fonction des signes des charges portées par les deux surfaces.



Dans le cas où on se trouve en milieu aqueux les espèces chargées électriquement présentes fournissent des charges positives et négatives qui se répartissent de manière non homogène à proximité des interfaces. En particulier, les charges de signe opposé à la surface subissent une force d'attraction qui les amène à se positionner préférentiellement en contact direct avec la surface, formant une couche appelée couche de Stern. La Figure 7 illustre le modèle utilisé pour décrire ces phénomènes, la couche de Stern y est représentée en bleu foncé. D'autres couches existent, mais leur nombre varie selon les modèles [20]. Cette redistribution des espèces chargées au voisinage de l'interface est déterminée à la fois par les interactions électrostatiques et par la diffusion résultant de l'agitation thermique. Elles ont pour effet de masquer le potentiel électrique de la surface.

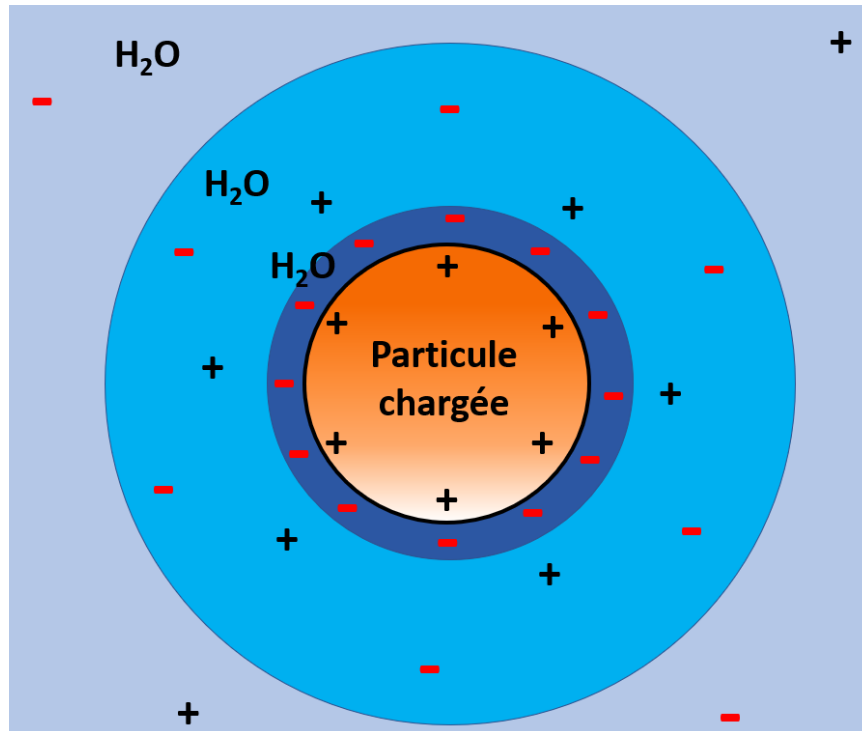


Figure 7 : Modèle de couches multiples d'une particule sphérique chargée en milieu aqueux

L'épaisseur de ces couches, et donc le masquage qu'elles engendrent dépend de la valence des ions ainsi que de leur concentration dans le milieu en contact avec la surface. Dans le cas d'un milieu aqueux, le pH de la solution est donc un facteur clé. Dans un liquide, le potentiel électrique apparent se substituant au potentiel électrique de la surface est appelé potentiel Zeta. Dans notre cas d'étude où les deux surfaces sont séparées d'une distance de l'ordre du nanomètre, les couches ioniques formées au niveau des deux interfaces vont interagir entre elles. Ces interactions amènent à l'apparition d'une force répulsive qui augmente lorsque la distance diminue. L'énergie potentielle associée dépend de la distance selon un facteur  $e^{-h}$  [20].

Les forces de répulsions de Born sont d'autres forces répulsives à courte portée qui ont pour origine la superposition des nuages électroniques de surfaces. L'interaction de type Born peut être négligée par rapport aux interactions de la double couche électrique et de type van der Waals pour des distances de séparation supérieures à 1nm [21]. Cependant elle devient prépondérante en dessous de cette distance.

### III.1.B. La force de van der Waals

La force de van der Waals est présente entre tous les types d'atomes, qu'ils soient chargés ou non. Cette force se divise en trois catégories : les forces de Keesom, Debye et London.

Chacune correspond à différents types d'interactions entre deux dipôles. Cette force est attractive, à quelques rares exceptions près, et son expression dans le cas de la [Figure 6](#) est [19]:

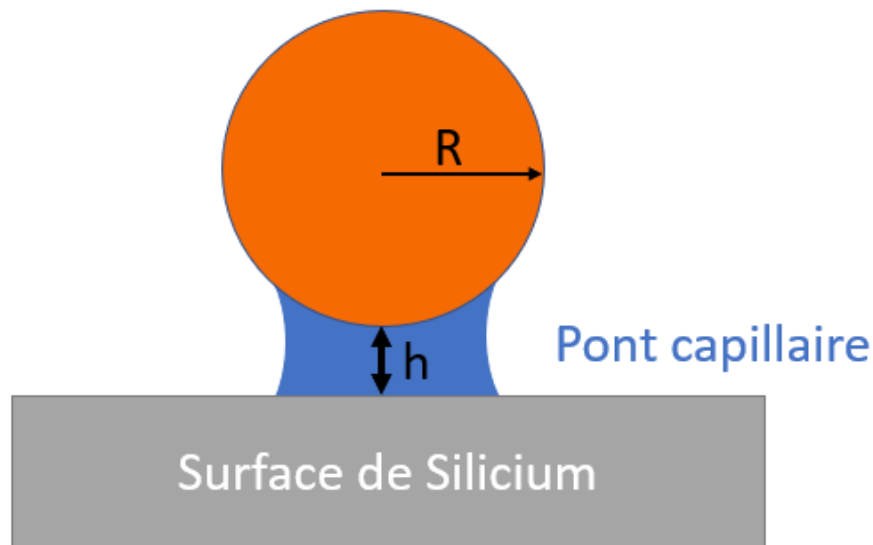
$$F_{vdw} = -\frac{A_H \times R}{6 \times h^2} \text{ et } E_{vdw} = -\frac{A_H \times R}{6 \times h} \quad \text{Avec } A_H \text{ la constante de Hamaker.}$$

*Équation 1 : Expression de la force de Van Der Waals et de l'énergie potentielle associée pour une particule sphérique interagissant avec une surface plane*

### III.1.C. La force capillaire

La force capillaire est présente lorsqu'un pont liquide est formé entre la particule et le substrat illustré par la [Figure 8](#). Cela peut se produire à la suite d'un rinçage de la surface par un liquide, ou lorsque l'humidité ambiante est suffisamment importante pour entraîner l'adsorption d'eau. Des liaisons hydrogène se forment alors aux interfaces entre l'eau et la surface de silicium et entre l'eau et la particule. L'adsorption de l'eau est favorisée par un caractère hydrophile de la surface. Ainsi l'étude de L.Chen montre que pour une surface de silicium hydrophile une couche d'eau se forme à une humidité relative inférieure à 10%, alors qu'une humidité de plus de 60% est requise pour du silicium hydrophobe [22]. Une description précise des surfaces de silicium hydrophile et hydrophobe ainsi que les traitements de surface utilisées pour les obtenir sont donnés en [section II](#) du chapitre 2. Cette force capillaire est attractive. La problématique du nettoyage de nano-piliers évoquée en [Figure 5](#) est la résultante de cette force, exercée par l'eau résiduelle et formant des ponts capillaires entre les piliers.

## Particule sphérique d'oxyde de Silicium



*Figure 8 : Schéma d'une particule sphérique d'oxyde de silicium sur une surface plane de silicium dans le cas de la présence d'un pont capillaire*

Cette force correspond à la tension de surface qui maintient l'équilibre de ce pont capillaire. Dans l'hypothèse du mouillage parfait du liquide par la particule, la force capillaire s'exprime par l'équation suivante [16] :

$$F_{cap} = -2\pi R\gamma \text{ et } E_{cap} = -2\pi R\gamma h$$

*Équation 2 : Force capillaire et énergie potentielle associée dans le cas d'un mouillage parfait*

Avec  $\gamma$  la tension de surface du fluide, soit une force par unité de longueur. Si le mouillage n'est pas total il faut prendre en compte les différents rayons de courbure. Cette force n'apparaît donc pas dans le cas d'une particule immergée dans un liquide.

### III.1.D. L'équilibre entre les forces répulsives et attractives pour une particule piégée sur un substrat

Les trois forces mentionnées correspondent aux interactions principales entre une particule et un substrat plan à courte distance. La superposition des énergies potentielles associées à ces forces permet de déterminer s'il y a attraction ou répulsion entre les deux surfaces en fonction de la distance qui les sépare. C'est sur cette hypothèse que repose la théorie DLVO développée par Derjaguin, Landay, et Verwey, Overbeek. La Figure 9 trace un profil typique et idéalisé de l'énergie potentielle entre deux surfaces en fonction de la distance les séparant. Les ordonnées positives correspondent à la répulsion, par exemple due aux interactions de la double couche électrostatique, et celles négatives à l'attraction provenant des forces de van der Waals. Ce profil est qualifié de « non DLVO » car il prend en compte les forces de répulsions de Born, qui dominent les interactions lorsque la distance est inférieure à un nanomètre, ce qui explique la forte répulsion observée lorsque la distance tend vers zéro et donc l'existence d'une distance minimale entre une particule et un substrat.

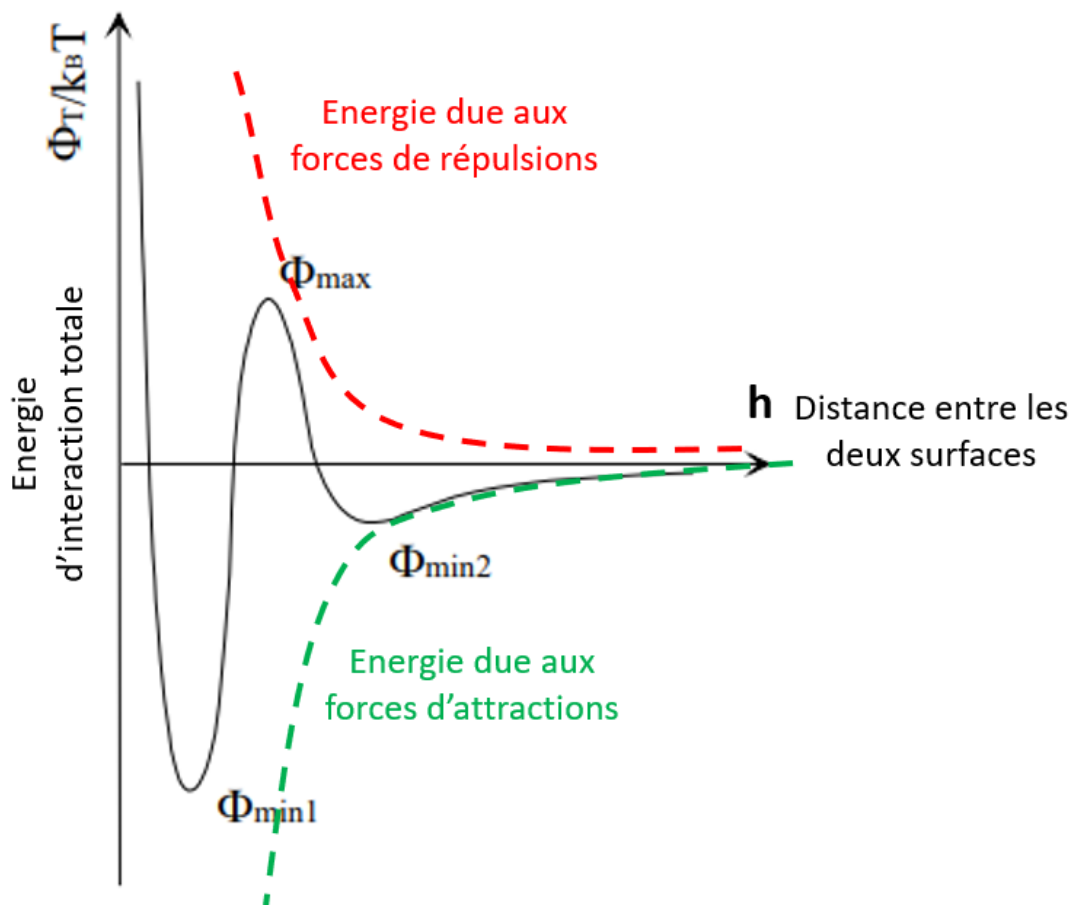


Figure 9 : Profil d'énergie potentielle non de type DLVO entre deux surfaces en fonction de la distance  $d$  les séparant – schéma inspiré de [20]

Supposons que ce profil correspond à notre système. Lorsque la particule est initialement éloignée du substrat, elle est attirée et se rapproche. À mesure qu'elle se rapproche, l'attraction augmente jusqu'à atteindre le minimum énergétique  $\Phi_{min2}$ . À ce stade, la particule peut rester piégée dans ce puits d'attraction, ou fournir de l'énergie pour en sortir grâce à des forces attractives non prises en compte dans le tracé de ce profil, comme des forces électrostatiques attractives [23] ou à son énergie cinétique. Si la particule parvient à surmonter l'attraction et à sortir de ce minimum, elle fera face à une barrière d'énergie  $\Phi_{max}$ . La hauteur de cette barrière énergétique varie selon les cas théoriques voire peut ne pas être présente [23] [24]. Pour

franchir cette barrière, la vitesse, les forces attractives non prises en compte dans ce profil doivent être suffisantes. De plus, les études expérimentales amènent à souligner qu'il ne s'agit que d'un modèle qui a déjà montré ses limites dans certains cas. Les écarts expérimentaux dans notre cas d'étude sont expliqués dans la littérature par les hétérogénéités de surface alors que le modèle n'est applicable que localement [24].

Si la particule parvient à surmonter cette barrière elle se rapprochera encore davantage du substrat en  $\Phi_{min1}$ . En ce point, la particule est face à deux barrières énergétiques répulsives, qu'elle tente de se rapprocher ou de s'éloigner du substrat. Elle est donc à nouveau bloquée et va rester à cette distance jusqu'à peut-être pouvoir surmonter à nouveau  $\Phi_{max}$  pour s'éloigner de la surface et revenir en  $\Phi_{min2}$ . Une particule piégée en  $\Phi_{min1}$  correspond à une particule « contaminant » le substrat. Le procédé de retrait particulaire vise à retirer cette particule en l'éloignant de ce puit d'attraction. Les ordres de grandeurs des forces capillaires et de van der Waals permettent d'estimer la force d'attraction subie par la particule en  $\Phi_{min1}$ .

### III.1.E. Ordres de grandeur respectifs des forces attractives

Dans le cas spécifique d'une particule sphérique d'oxyde de silicium de 200nm de rayon à l'équilibre située à une distance de 0.4nm d'une surface de silicium, on estime que la force de van der Waals domine les forces d'adhésion en l'absence de la force capillaire avec  $F_{vdw} \approx 10^{-7}N$  [17].

Lorsque l'humidité relative de l'environnement est suffisamment élevée pour permettre l'adsorption d'eau à la surface ou lorsque le système a été préalablement immergé dans l'eau, la force capillaire entre en jeu [25]. L'Équation 3 compare la force de van der Waals avec la force capillaire dans le cas d'un mouillage parfait, donc d'une surface ayant un caractère très hydrophile. On obtient que la force de van der Waals peut être négligée devant la force capillaire. Cette observation est cohérente avec la littérature [25].

$$\left| \frac{F_{vdw}}{F_{cap}} \right| = \frac{A_H}{12 \times h^2 \times \pi \times \gamma} \approx 10^{-3}$$

*Équation 3 : Comparaison de la force de van der Waals et de la force capillaire pour une particule sphérique de SiO<sub>2</sub> de 200nm de rayon déposée sur une surface plane occasionnant un mouillage parfait*

En prenant  $A_H = 0.46 \times 10^{-20}J$ ,  $h = 4 \times 10^{-10}m$  et  $\gamma = 73 \times 10^{-3}N.m^{-1}$  [26].

Dans la salle blanche du CEA Leti, le taux d'humidité relatif est maintenu constant, à 40%. Lorsque des particules nanométriques entrent en contact avec une surface hydrophile en salle blanche, des ponts capillaires se forment par condensation [19]. Cette formation de ponts capillaires a été démontrée [26] en comparant le nettoyage de plaques de silicium hydrophiles contaminées volontairement par voie humide avec des particules sphériques de SiO<sub>2</sub> de 80nm puis conservées à des taux d'humidité relative distincts. Cette méthode de contamination sera explicitée en section V du chapitre 2. Le premier ensemble de plaques a été conservé au sein d'un FOUP (Front Opening Unified Pod – voir l'annexe de ce chapitre en section VIII dans une atmosphère d'azote, avec un taux d'humidité relative estimé entre 15 et 20%. Le second ensemble de plaques a été laissé dans un FOUP en salle blanche, donc à une humidité relative de 40%. En utilisant le même procédé de nettoyage par spray, qui sera décrit en section IV de ce chapitre, il a été observé que le retrait des particules était statistiquement plus probable pour les plaques conservées à un taux d'humidité relative plus faible. La force capillaire étant moins importante pour ces particules en raison de la formation moins probable de ponts capillaires, la force d'adhésion est donc inférieure par rapport à celle estimée sur les

autres plaques et le retrait des particules moins exigeant d'un point de vue énergétique. Notons que la méthode de contamination par voie humide induit une humidité relative importante en raison de la présence résiduelle d'eau qui va faciliter l'apparition de ponts capillaires. Avec un même protocole de nettoyage par spray des particules déposées par gravité auraient donc été statistiquement plus faciles à retirer.

La formation de ponts capillaires entre une particule et une surface hydrophobe reste possible à partir d'une distance de séparation limite [27]. Cette distance dépend de l'angle de contact avec l'eau des deux surfaces et est de l'ordre de la centaine de nanomètres [27]. La présence de ponts capillaires est donc possible malgré le caractère hydrophobe de la surface pour une particule en adhésion donc située à une distance de la surface inférieure au nanomètre. Néanmoins la formation des ponts capillaires ne peut se faire uniquement lors d'un rinçage de la surface contaminée. L'adsorption d'eau en salle blanche est impossible en raison de l'humidité relative trop faible dans le cas d'une surface hydrophobe [22]. Pour une particule donnée déposée sur une surface sans rinçage à l'eau, on constate expérimentalement que la force d'adhésion est plus importante pour une surface hydrophile que pour une surface hydrophobe [28]. Cette différence de force d'adhésion peut être reliée à l'absence de ponts capillaires et donc à une force capillaire nulle.

A partir de la comparaison de la force de van der Waals et de la force capillaire pour une particule sphérique d'oxyde de silicium de 200nm de rayon sur une surface de silicium hydrophile, et de la formation par condensation de ponts capillaires constatée expérimentalement, on peut considérer par la suite que les interactions entre la particule et le substrat sont dominées par la force capillaire pour une surface hydrophile. Néanmoins l'écart inévitable de taille et de forme par rapport au modèle choisi ainsi que la présence ou non d'humidité résiduelle lors de la contamination de la particule influera sur la présence des ponts capillaires et donc sur la résultante de cette force capillaire à un instant donné. Dans le cas d'une surface hydrophobe la force capillaire ne sera présente que si un rinçage à l'eau a été effectué sur la plaque contaminée : si ce n'est pas le cas l'adhésion sera alors dominée par la force de van der Waals.

## 2. Comparaison avec le collage direct de deux plaques de silicium

Le collage direct est un type de procédé utilisé en microélectronique pour lier deux plaques de silicium à température ambiante sans ajout de matière intermédiaire comme des colles ou des adhésifs. Les deux substrats se lient spontanément en raison des forces de champ proche entre les deux surfaces. L'énergie fournie par ces forces permet la mise en contact des deux surfaces et la cohésion mécanique de l'interface créée. La formation de cette interface est attribuée aux forces de van der Waals et à la force capillaire comme c'est le cas pour une particule sur un substrat. Différentes études portent sur les mécanismes de collage. Il a été montré que ces mécanismes dépendent de l'atmosphère à laquelle est effectuée la mise en contact des surfaces, notamment le taux d'humidité, ainsi que de la préparation de surface du silicium. Dans le cas d'un collage mettant en jeu deux surfaces de silicium hydrophobes, les interactions entre les deux surfaces sont dominées par les forces de van der Waals. Dans le cas de deux surfaces hydrophiles, elles sont dominées par la force capillaire [29] [30] [31] [32] [33].

L'analogie entre le collage direct et l'adhésion d'une particule à une surface confirme les conclusions de la sous-section précédente sur les interactions dominant l'adhésion d'une particule à un substrat. Les études portant sur les collages directs qui décrivent les mécanismes mis en jeu dans ces interactions peuvent être utilisées dans ce manuscrit pour comprendre l'évolution de l'adhésion d'une particule sur un substrat. Par exemple, le modèle



du collage direct d'une plaque de silicium hydrophile avec une plaque d'oxyde de silicium permet de justifier le rôle mineur des liaisons covalentes dans l'adhésion d'une particule sphérique d'oxyde de silicium sur un substrat de silicium [33]. Dans ce modèle, le collage à température ambiante permet de créer des liaisons covalentes siloxanes Si-O-Si. Néanmoins ces liaisons ne seraient présentes qu'au niveau des aspérités de contact des deux surfaces. La présence d'un recuit après le collage direct permet d'augmenter la densité de ces liaisons et donc l'énergie nécessaire à séparer ce collage comme l'illustre la *Figure 10*. En effet, la réaction d'oxydation du silicium par l'eau des ponts capillaires augmente le volume des aspérités augmentant ainsi le nombre de liaisons siloxanes. [33]

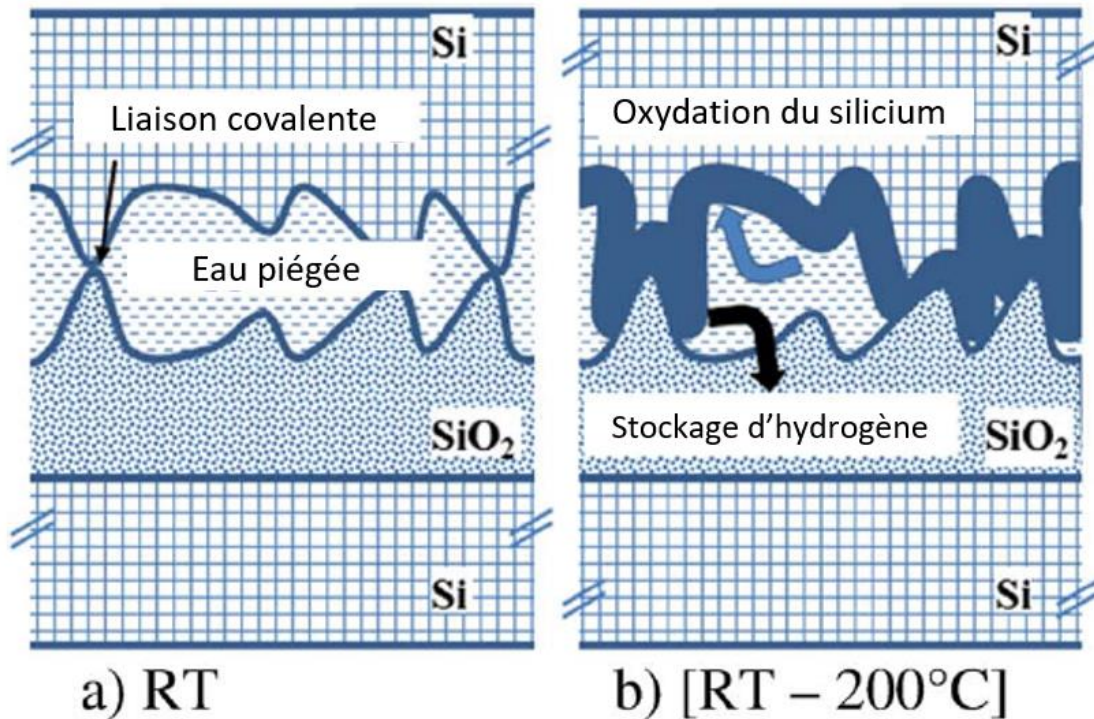


Figure 10 : Schémas représentant le collage direct entre une plaque de silicium hydrophile et une plaque d'oxyde de silicium au moment du collage et durant un recuit d'une température inférieure à 200°C [33]

### 3. Critères jouant sur l'adhésion d'une particule

Cette sous-section présente l'expression de la force capillaire dans le cas de multiples ponts capillaires formés en raison de l'humidité. Ce cas est donc approprié pour une particule déposée sur une surface hydrophile. La création de ponts capillaires entre une particule solide et une surface solide en présence d'humidité entraîne une force d'adhésion résultante qui a été modélisée par l'Équation 4 suivante [34] :

$$F_{adh}(t_{attente}) = \gamma \times d \times \frac{1}{\ln\left(\frac{P_{sat}}{P_v}\right)} \times \ln\left(\frac{t_{attente}}{\tau_0}\right)$$

Équation 4 : Force d'adhésion résultante dans le cas de ponts capillaires créés par condensation de l'humidité ambiante [34]

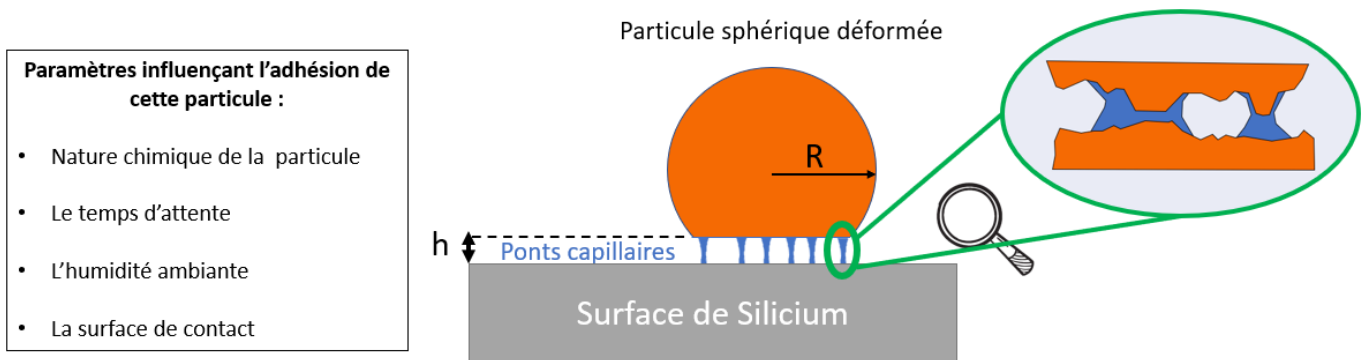
Avec  $\gamma$  représentant la tension de surface de l'eau,  $d$  désignant une distance tenant compte des caractéristiques géométriques du contact,  $P_{sat}$  correspondant à la pression de vapeur saturante,  $P_v$  représentant la pression de vapeur,  $\tau_0$  étant un temps caractéristique correspondant au temps nécessaire à la formation d'une couche de liquide et  $t_{attente}$  désignant le temps d'attente de la particule après dépôt sur la surface. Cette équation a été obtenue en se basant sur deux hypothèses :

1. Les ponts capillaires se forment uniquement au niveau de sites préférentiels. Il n'existe pas un unique pont capillaire englobant l'ensemble du contact entre la particule et la surface, comme cela était initialement représenté en [Figure 8](#). Ces sites préférentiels correspondent aux aspérités de surface, donc à sa rugosité.

La force d'adhésion résultante est uniquement liée aux zones où ces ponts capillaires se situent. Cette dépendance est prise en compte dans le terme  $d$ .

2. La création de ponts capillaires par condensation dépend de l'humidité à laquelle le système est exposé. De plus, cette formation de ponts capillaires nécessite du temps pour s'effectuer. Ce temps d'activation correspond au temps nécessaire pour condenser le volume d'eau requis. La force résultante dépend du temps d'attente. En effet, à un temps donné  $t$ , seuls certains sites activables pour la formation des ponts capillaires le sont effectivement. Ces sites activés correspondent à ceux qui possédaient un temps d'activation inférieur à  $t$ .

Cette expression permet de déduire plusieurs critères jouant sur l'adhésion d'une particule à une surface. Certains de ces critères influent également sur les forces de van der Waals, et seront précisés dans un second temps. L'ensemble de ces paramètres est regroupé dans la [Figure 11](#) qui affine la représentation de la [Figure 8](#).



*Figure 11 : Schéma de l'adhésion d'une particule sphérique sur une surface plane et illustrant les quatre paramètres influant cette adhésion*

- **La nature chimique de la particule** : apparaissant implicitement dans le terme  $\gamma$ . Une particule de nature hydrophile occasionnera une force d'adhésion plus importante par rapport à une particule de nature hydrophobe en raison de son énergie de surface plus importante.
- **La surface de contact** entre la particule et la plaque. Elle varie avec le terme  $d$ , les théories de Johnson-Kendall-Roberts (JKR) et de Derjaguin-Mueller-Toporov (DMT) donnent des modèles permettant de faire le lien entre ces deux grandeurs dans l'hypothèse d'une particule parfaitement sphérique. Cette surface de contact influe sur les sites permettant la formation de ponts capillaires. Elle dépend de trois aspects majeurs :
  - **La forme** de la particule qui joue un rôle significatif dans la taille de cette surface de contact. Une particule plate aura une force d'adhésion plus élevée qu'une particule sphérique de même taille en raison de sa plus grande surface de contact.
  - **La taille** de la particule va exercer une influence directe sur la surface de contact à forme égale. Une particule de taille micrométrique aura une plus forte adhésion qu'une particule de taille nanométrique. Cependant, il est important de noter que cela ne signifie pas nécessairement que la particule nanométrique sera plus facile à retirer, comme nous le verrons par la suite.
  - **La rugosité** de la surface de contact : la rugosité de la particule crée des sites préférentiels pour la formation des ponts capillaires. Une rugosité plus élevée limite l'adhésion de la particule en augmentant la distance entre la particule et la surface, ce qui réduit les sites activables. [19] [35]

- **Le temps d'attente** après la contamination en raison du terme  $t_{attente}$ : On peut considérer deux phénomènes expliquant cette dépendance au temps dont deux non pris en compte par le modèle de l'Équation 4.
  - La conséquence du temps nécessaire à la condensation pour former les ponts capillaires. Cela a été expliqué plus tôt dans cette sous-section.
  - La déformation de la particule par les forces impliquées, ce qui entraîne une augmentation de la zone de contact. La particule sphérique est par exemple représentée aplatie au niveau de la zone de contact sur la Figure 11. Cette déformation dépend des modules d'Young des deux matériaux ainsi que du temps d'attente [25] [36]. Plusieurs modèles existent pour représenter cette déformation, notamment les théories de JKR et de DMT dans le cas de particules sphériques. Ces modèles supposent tous les deux des déformations élastiques. La théorie JKR est mieux adaptée aux matériaux souples et de faible rayon, tandis que la théorie de DMT correspond mieux aux matériaux rigides et de rayon important [37] [38]. Pour des particules d'oxyde de silicium de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres de rayon, la théorie JKR est privilégiée et permet de déterminer le rayon de contact de la particule déformée.
  - L'augmentation du volume des aspérités et donc de leur surface de contact. En effet le modèle de collage direct d'une plaque de silicium avec une plaque d'oxyde de silicium décrit dans la sous-section précédente suppose l'élargissement des aspérités par la réaction d'oxydation du silicium lors d'un recuit inférieur à 200°C [33]. Il s'agit donc d'un phénomène qui dépend d'une énergie d'activation. La réaction pourrait donc se faire à température ambiante, mais à une vitesse moins importante que lors du recuit. L'augmentation du temps d'attente permet de favoriser cet élargissement des aspérités sans avoir besoin d'étape de recuit. Cette surface de contact est un site potentiel à la formation de liaisons covalentes dans ce modèle de collage direct ce qui aurait alors un impact sur l'adhésion des particules en raison de la force de ces liaisons comparées aux liaisons de van der Waals ou hydrogènes.
- **L'humidité** à laquelle a été exposée la plaque durant cette attente (terme  $P_{sat}$ ). Elle influe sur la formation des ponts capillaires [26] [32].

Les critères portant sur la nature chimique de la particule, de la surface de contact et du temps d'attente restent valides pour la force de van der Waals. En effet cette force dépend de la constante de Hamaker de la particule et de la surface de contact entre la particule et le substrat [39]. La déformation de la particule avec le temps d'attente explique que ce paramètre reste impactant pour la force de van der Waals.

#### 4. Stratégies possibles du détachement particulaire

La compréhension des forces attractives et répulsives mises en jeu permet de dégager trois méthodes possibles pour retirer ou favoriser le retrait d'une particule :

1. La première méthode consiste à réduire les forces attractives exercées sur la particule afin de favoriser son détachement spontané. En se référant à la Figure 9, cela correspond à une augmentation de  $\Phi_{min1}$ , la barrière énergétique à franchir pour s'éloigner du substrat est alors moins importante. Par exemple, l'immersion du système dans une solution aqueuse permet de retirer la force capillaire laissant la force de van der Waals dominer les forces attractives.



Une autre possibilité consiste à éloigner la particule du substrat en gravant le substrat pour augmenter la distance entre les deux surfaces  $h$  et réduisant les forces attractives.

2. La deuxième méthode complémentaire à celle détaillée précédemment vise à augmenter les forces électrostatiques pour là aussi diminuer la barrière énergétique nécessaire au retrait de la particule. Par exemple, en ajustant le pH d'une solution aqueuse, on peut augmenter les forces répulsives et favoriser le retrait de la particule. Dans les faits, il faut que la solution ait un pH fortement basique ou acide. En combinant la réduction des forces attractives avec l'augmentation des forces répulsives, la résultante totale des forces peut devenir répulsive entraînant l'éloignement de la particule de la surface.
3. La troisième méthode consiste à appliquer une force extérieure qui va fournir l'énergie nécessaire à la particule pour surmonter la barrière énergétique  $\Phi_{max}$  de la [Figure 9](#). En réalité, cela implique de déplacer la particule en utilisant des forces externes. C'est la méthode généralement utilisée par les procédés de retrait particulaire. Le déplacement induit peut entraîner la rupture des ponts capillaires, facilitant davantage le retrait. L'énergie nécessaire pour retirer une particule d'une plaque est appelée énergie d'adhérence. Cette énergie est supérieure à l'énergie d'adhésion de la particule comme on peut le voir sur la [Figure 9](#) en raison de la barrière énergétique  $\Phi_{max}$ . Les modèles de DMT et de JKR cités dans la sous-section précédente donnent une estimation du travail des forces nécessaires pour détacher la particule sphérique de rayon  $R$  en fonction du travail des forces d'adhésion  $w_A$ .

$$\text{Dans le cas de JKR : } P_{detach} = -\frac{3}{2}w_A \pi R$$

*Équation 5 : Force nécessaire au détachement d'une particule sphérique sur un plan pour le modèle de JKR*

La détermination des forces d'adhésion / de retrait pour les particules nanométriques représente un défi. Peu de méthodes ont été identifiées et leur mise en œuvre est complexe. Les méthodes utilisées dans la littérature reposent principalement sur l'utilisation d'un microscope à force atomique avec une pointe spécifique, une particule collée sur un cantilever. Cette méthode a été utilisée dans les travaux de R. Jones et M. Zakeri pour des particules micrométriques [40] [41]. Des modèles du contact entre une particule non sphérique et une surface rugueuse sont développés en parallèle pour estimer les forces impliquées [28] [42].

Quelle que soit la stratégie utilisée par le procédé de retrait particulaire, il doit être en mesure d'éviter la « redéposition » des particules. Par exemple, le procédé peut fournir une énergie cinétique aux particules largement supérieure à la barrière énergétique  $\Phi_{max}$ , de sorte que les particules s'éloignent suffisamment du substrat pour ne plus être attirées. Une autre méthode est d'augmenter les forces répulsives entre le substrat et les particules en jouant sur le pH de la solution et donc sur la force électrostatique.

Cette section a abordé les interactions particule/substrat prépondérantes. Les forces de van der Waals et capillaires sont responsables de l'attraction entre les particules et le substrat, tandis que la force électrostatique joue un rôle dans les forces répulsives. L'énergie résultante de ces forces, tracée en fonction de la distance entre la particule et le substrat a permis de comprendre qu'une particule reste piégée à proximité du substrat en raison d'une barrière énergétique qui s'oppose à son éloignement. En raison de l'humidité relative de la salle blanche, on peut considérer que la force capillaire sera toujours présente pour une particule sur une plaque hydrophile déposée en salle blanche. En comparant cette force à la force de van der Waals, on a pu conclure que le retrait particulaire s'opposera alors à la force capillaire. Les forces de van der Waals domineront l'adhésion de la particule pour une surface hydrophobe.

Les critères influençant cette force d'adhésion de la particule au substrat ont été explicités. Le temps d'attente entre la contamination et le nettoyage, ainsi que la forme, la taille et la nature chimique de la particule sont des paramètres clés qui affectent l'adhésion d'une particule à un substrat. Le temps d'attente influe par différents mécanismes que sont la formation de ponts capillaires, la déformation de la particule et de ses aspérités augmentant la surface de contact et facilitant la création de nouvelles liaisons.

Cette compréhension des interactions particules/substrat a permis de déterminer trois stratégies possibles pour un procédé de retrait particulaire. En réalité, ces différentes approches sont généralement utilisées conjointement au sein d'un procédé. La plupart des procédés de nettoyage font appel à une force externe pour fournir l'énergie nécessaire afin de surmonter cette barrière énergétique.

## IV. Les procédés de retrait particulaire actuels

Cette section présentera tout d'abord quatre procédés de retrait particuliers couramment utilisés en microélectronique. Ces descriptions permettront de pointer les limites des procédés actuels et identifier la nécessité de développement de procédés innovants. Ces besoins seront ensuite explicités avant de détailler les pistes envisagées pour y répondre. Le procédé de retrait étudié durant cette thèse fait partie de ces procédés de retrait qui sont apparus pour répondre à ces besoins.

### 1. Les procédés de retrait particuliers actuels

Dans cette sous-section, on examinera en détail quatre procédés de retrait particuliers couramment utilisés en salle blanche. Il s'agit du retrait particulaire par gravure chimique, par l'utilisation de brosses, par ondes acoustiques et par l'utilisation de sprays. Tous représentatifs de procédés utilisés lors de la fabrication de circuits intégrés, ces procédés sont efficaces pour retirer des particules de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres sur surface plane.

#### IV.1.A. Le retrait par gravure chimique

Ce type de retrait a été le premier procédé utilisé lors de la fabrication des premiers circuits intégrés au début de microélectronique. Il est ensuite devenu moins courant en raison de la consommation du substrat qu'il nécessite et de la miniaturisation des circuits. Il consiste à graver le substrat à l'aide d'une solution chimique. Cette gravure entraîne l'éloignement de la particule par rapport au substrat, réduisant ainsi les forces attractives et augmentant les forces répulsives. Dans cette approche, le choix du pH de la solution est important pour favoriser les forces électrostatiques répulsives. Cette technique n'a pas de limitation par rapport à la taille, la charge ou la nature chimique des particules [43]. Son efficacité dépend principalement de la compétition entre la vitesse de gravure et celle de ré-attraction de la particule. Cependant, cette technique ne peut être utilisée sur des structures fines, car l'épaisseur de gravure nécessaire pour retirer les particules est trop importante, de l'ordre de 1 à 2 nm [44]. Elle a aussi pour inconvénient d'augmenter la rugosité de surface du substrat. Par conséquent, de nouvelles techniques ont été développées pour relever les nouveaux défis du retrait particulaire.

#### IV.1.B. Le retrait par brosse

Le nettoyage par brosse a été développé dans les années 80, en parallèle du développement des étapes de CMP. Il repose sur le contact direct entre une brosse rotative en polymère et la surface à nettoyer. Une photographie d'une brosse utilisée pour ce procédé est fournie en [Figure 12](#). Des surfactants sont utilisés afin de réduire l'énergie nécessaire au retrait des particules en formant une couche à la surface du substrat et modifiant donc le contact entre la particule et le substrat [45]. Ces surfactants permettent aussi d'empêcher le redépôt de nouvelles particules en modifiant le potentiel Zeta. [45] [46]. La rotation de la brosse fournit une force de friction aux particules capable de les éloigner du substrat.



Figure 12 : Exemple de brosse en alcool polyvinylique (PVA) [47]

L'utilisation du retrait par brosse se limite aux surfaces planes car des surfaces structurées risqueraient d'être endommagées durant le procédé.

#### IV.1.C. Le retrait par ondes acoustiques

Le retrait par ondes acoustiques implique l'émission d'ondes acoustiques vers une plaque immergée dans un liquide. Lorsque des ondes acoustiques de fortes fréquences traversent le liquide, plusieurs phénomènes liés aux microbulles de gaz dissout dans le liquide se produisent. Les zones situées entre les particules et le substrat sont des sites privilégiés pour la formation de bulles à partir du gaz dissout. Sous l'effet des ondes acoustiques ces bulles peuvent imploder, créant une onde de choc [44]. Elles peuvent aussi osciller créant un gradient de pression favorisant le retrait de la particule [48]. La Figure 13 schématise ces différents mécanismes.

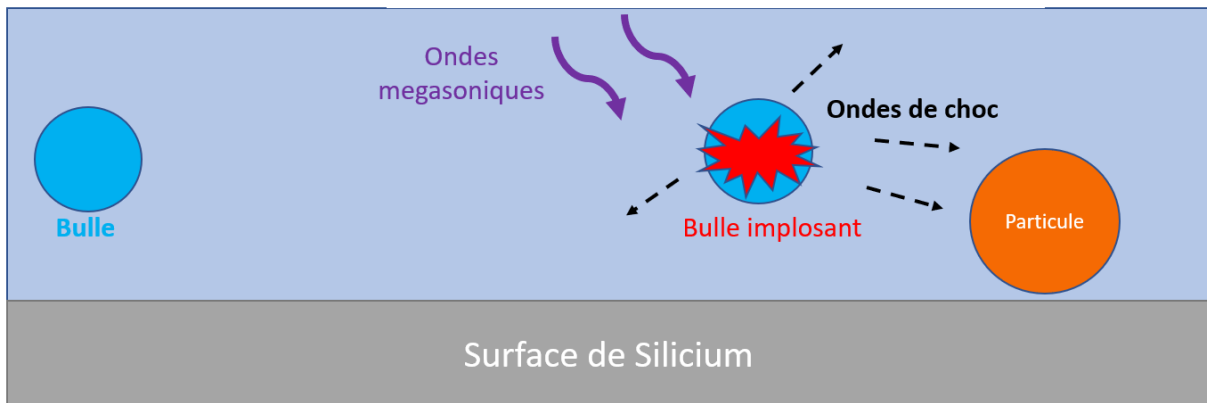


Figure 13 : Mécanisme de retrait de particules proposé pour des Mégasons

Cette technique peut entraîner une dégradation de la surface du substrat et des structures [49].

#### IV.1.D. Le retrait par spray

Le procédé de retrait par spray utilise l'impact de gouttes de spray pour nettoyer la surface. Il est largement utilisé dans les équipements modernes de nettoyage pour la fabrication de circuits intégrés. Les gouttes de spray peuvent être générées selon différentes méthodes. Le procédé de référence utilisé à STMicroelectronics et au CEA Leti utilise un spray biphasique. Les gouttes de spray sont créées en mélangeant un flux gazeux (comme de l'azote) à un flux liquide (comme de l'eau ou une solution chimique) à l'intérieur d'une buse. La vitesse et le diamètre des gouttes se situent dans une plage spécifique déterminée par les caractéristiques des deux flux. Industriellement, ces valeurs sont estimées respectivement à plusieurs dizaines de mètres par seconde et à plusieurs dizaines de micromètres [44].

La modélisation du nettoyage induit par l'impact d'une goutte de spray proposée par Adeline Lallart [26] repose sur la génération de contraintes lors de l'étalement de la goutte au contact du substrat. La Figure 14 représente schématiquement le retrait particulaire qui se produit après l'étalement d'une goutte de spray. Au-delà d'un certain temps après l'impact de la goutte, le champ de contraintes généré n'est plus suffisant pour déplacer les particules et il n'y a alors plus d'efficacité de retrait.

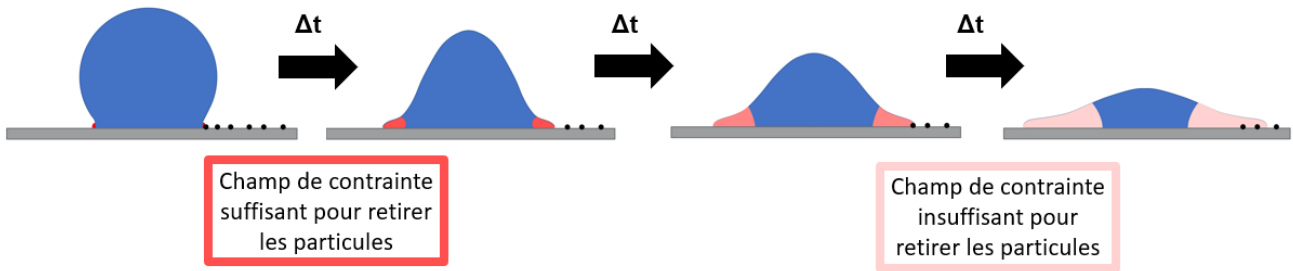


Figure 14 : Schémas de l'étalement d'une goutte de spray sur un substrat et du retrait particulaire qu'il entraîne

Ce modèle a été validé expérimentalement et permet de comprendre l'influence des paramètres du spray et de la contamination sur le retrait particulaire. Le nombre de gouttes par unité de surface pendant le processus est un paramètre clé pour assurer un nettoyage efficace. Ainsi, le procédé de nettoyage par spray peut nécessiter un temps de procédé de plusieurs minutes afin d'obtenir une efficacité de retrait particulaire satisfaisante sur l'ensemble de la plaque en raison de la large surface à balayer, 700 cm<sup>2</sup> pour une plaque de 300mm de diamètre. L'efficacité de retrait particulaire est diminuée sur des plaques structurées par rapport à des plaques planes. En effet, la présence de motifs de taille inférieure à celle d'une goutte modifie la dynamique de l'impact comme le schématise la Figure 15 (a). Les contraintes mécaniques exercées par ces gouttes dans les interstices sont insuffisantes pour permettre un nettoyage efficace. De plus, l'énergie d'impact de ces gouttes peut endommager les motifs, notamment les motifs fins ou fragiles. La Figure 15 (b) montre des images SEM de motifs endommagés après un procédé de spray. Si l'énergie des gouttes est réduite pour limiter ce phénomène, cela entraînera une diminution de l'efficacité du retrait particulaire. De plus des endommagements ont également pu être observés sur des structures planes de type Silicon On Insulator (SOI) nécessitant une adaptation du traitement du substrat en réduisant l'énergie cinétique des gouttes [50]. Un compromis entre l'efficacité de nettoyage et la non-dégradation des motifs et des surfaces est nécessaire pour les procédés utilisant des sprays, et le nettoyage de certains motifs peut s'avérer impossible.

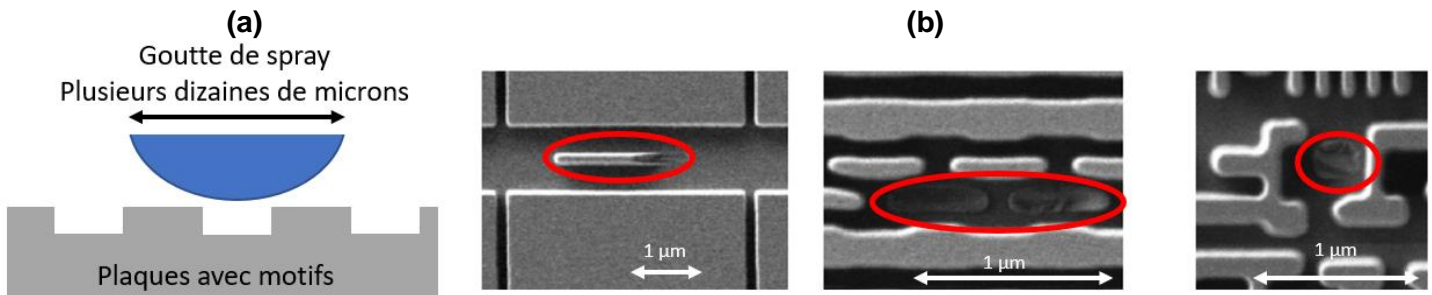


Figure 15 : Schéma illustrant la différence de dimension entre une goutte de spray et des motifs (a) et images SEM de motifs endommagés durant un procédé de spray [26]

En outre, l'efficacité du nettoyage dépend de la taille des particules, elle diminue lorsque la taille des particules diminue [51] [26]. Ainsi, Okorn-Schmidt a mesuré que les mêmes conditions expérimentales conduisaient à un retrait total des particules sphériques d'oxyde de silicium de 200nm mais à une efficacité de retrait nulle sur des particules de 30nm de diamètre sur une plaque de silicium [51]. Cette dépendance est attribuée à la diminution de la probabilité qu'une particule soit touchée par une zone proche du centre de la goutte avec la réduction de la taille de la particule [26].

Ainsi, bien que le nettoyage par goutte de spray soit couramment utilisé dans les salles blanches, il présente des inconvénients majeurs qui compromettent son utilisation pour le nettoyage de particules de quelques dizaines de nanomètres ou celui de motifs fins.

## 2. Les enjeux des procédés de retrait particulaire

Les limitations des procédés présentés à la sous-section précédente témoignent de la nécessité de développer de nouveaux procédés de retrait particulaire pour faire face aux défis des futures nœuds technologiques. Ces nouveaux procédés doivent répondre à un ensemble des spécificités dont certaines découlent directement des contraintes évoquées dans la sous-section II.3 :

- **L'efficacité de nettoyage**
  - Retrait de particules fines de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres afin de répondre à la miniaturisation des motifs.
  - Efficacité sur les surfaces planes et les surfaces structurées. Le retrait de particules positionnées dans des motifs constitue un défi, car le procédé doit exercer des contraintes mécaniques suffisantes dans des espaces de dimension caractéristique inférieure à un micromètre. De plus, il existe de nombreux types de motifs, avec des dimensions caractéristiques variées, et le procédé doit être efficace pour tous ces cas.
  - Efficacité de retrait uniforme sur l'ensemble de la surface de la plaque.
  - Prévention du « redépôt » des particules retirées par le procédé sur d'autres zones de la plaque.
- **La préservation des motifs et des surfaces planes**
  - Le procédé ne doit pas endommager les motifs et les surfaces présents sur la plaque. Les contraintes mécaniques appliquées doivent donc être contrôlées pour ne pas dépasser une valeur limite qui pourrait entraîner des dommages.
- **La compatibilité avec les matériaux en présence**
  - Avoir une faible consommation des matériaux présents sur la plaque. Dans de nombreux cas, une consommation des matériaux lors du procédé est impossible en raison des dimensions atteintes par les circuits intégrés. L'ordre de grandeur généralement avancé dans le milieu de la microélectronique en raison des recommandations du groupe ITRS est une gravure inférieure à 5 angströms pour les étapes de nettoyage les plus critiques.
  - Une absence de rugosité induite sur les surfaces de la plaque.
  - Indépendance de l'efficacité vis-à-vis de la nature chimique des matériaux présents.
  - Ne pas être une source de contamination potentielle.

On peut ajouter à ces spécificités techniques des contraintes liées à la nature industrielle de ces procédés :

- **La rentabilité du procédé**
  - Minimiser le temps de procédé. Le temps nécessaire pour effectuer le nettoyage est un paramètre crucial au niveau industriel. La répétition du nettoyage sur les vingt-cinq plaques d'un lot combiné, et ce plusieurs fois tout au long du processus de fabrication des circuits intégrés explique l'impact direct du temps de nettoyage sur celui de production des puces.
  - Avoir un coût réduit du procédé pour assurer sa rentabilité industrielle. Cela inclut à la fois les équipements utilisés et les matières premières nécessaires pour le procédé.

On peut enfin ajouter des critères portant sur le respect de l'environnement et les dangers liés à l'utilisation du procédé :



- **Le respect de l'environnement**

- Limiter les dangers pour le personnel travaillant en salle blanche. Les législations de certains pays peuvent interdire certains produits ou procédés si les risques sont jugés trop importants.
- Limiter son impact environnemental, sociétal et énergétique. Le secteur de la microélectronique fait partie de l'industrie du numérique qui représente dix pour cent de la consommation mondiale d'électricité et génère diverses formes de pollution [52]. Cela comprend les émissions de gaz à effet de serre, la consommation d'eau douce et l'épuisement des ressources abiotiques. La loi française numéro 2021-1485 du 15 novembre 2021 cherche à réduire l'empreinte environnementale du numérique en France [53]. Cette loi appelle notamment la microélectronique à prendre des mesures pour limiter son impact. Les procédés de retrait particulaire ne font pas exception et doivent s'inscrire dans cette démarche.

### 3. Le nettoyage par l'étalement temporaire d'un film de résine

Un procédé de retrait particulaire répondant à l'ensemble de ces caractéristiques s'imposerait comme un standard des procédés de fabrication. Il permettrait à l'industrie de continuer son développement en offrant une réponse aux défis qui lui font face. De nouvelles voies de nettoyage ont donc été développées pour intégrer le maximum de ces critères dans un procédé. Des procédés faisant appel à l'étalement temporaire d'un film de résine sont notamment considérés. Le procédé de retrait particulaire étudié fait partie de cette catégorie.

#### IV.3.A. Principe général

Il s'agit d'un procédé encore peu utilisé dans les salles blanches industrielles. Il repose sur l'étalement sur la surface à nettoyer d'un film de résine encapsulant les particules présentes sur la plaque. Ce film est ensuite retiré, emportant avec lui les particules initialement présentes sur le substrat. Ce type de procédé se compose donc de deux étapes distinctes, illustrées par la Figure 16 :

1. **L'étalement de la résine.** L'image MEB Figure 16 (a) montre une particule encapsulée dans un film de résine lors de l'étalement. Lorsque le mode d'étalement est mentionné, il s'agit d'un étalement par centrifugation.
2. **Le retrait de la résine.** L'image Figure 16 (b) présente le décollement du film de résine entraînant le retrait simultané des particules. Ces procédés utilisent généralement une solution aqueuse pour retirer le film de résine ce qui permet d'envisager leur implémentation sur les équipements couramment utilisés pour le retrait particulaire.

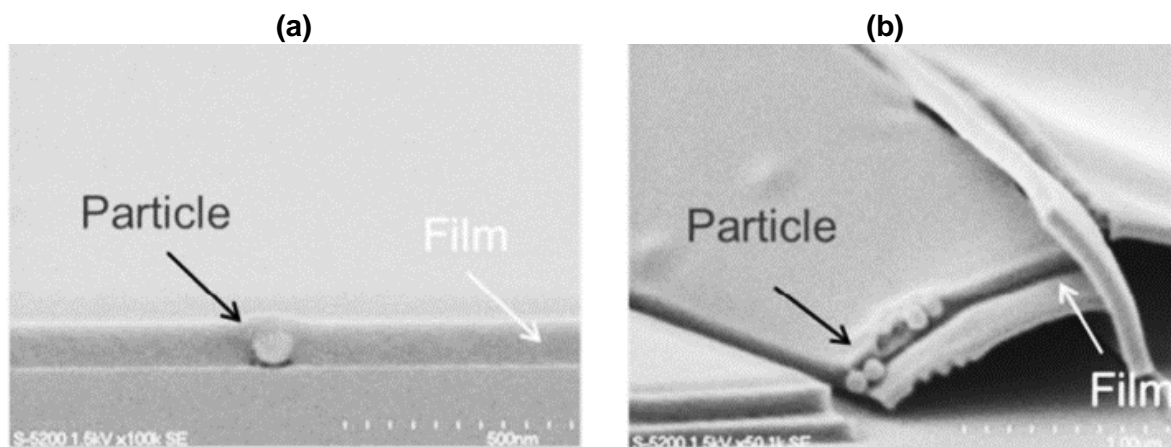


Figure 16 : Images SEM illustrant le nettoyage par étalement d'un film de résine englobant les particules (a) puis le retrait de ce film emportant avec lui les particules (b) [51]

A notre connaissance la première publication évoquant ce type de nettoyage en microélectronique remonte à 2013 [54] et n'était pas axée sur le nettoyage de plaques mais de moules de lithographie utilisés dans la nano-impression. La nano-impression est une catégorie de procédés de lithographie qui consiste à reproduire des motifs sur une résine par l'application d'un moule recouvert de motifs micrométriques voir de plusieurs dizaines de nanomètres pour les technologies les plus avancées [55]. Le film est ensuite traité par rayonnement Ultra-Violet ou par traitement thermique pour le réticuler et le durcir et finir le transfert des motifs du poinçon à la plaque. Une couche antiadhérente est présente sur le moule pour réduire l'énergie de surface du moule et faciliter son retrait [56]. Néanmoins des résidus de résine peuvent subsister sur le moule, nécessitant un nettoyage régulier.

La méthode proposée est d'utiliser du polydiméthylsiloxane (PMDS) pour le nettoyage de ce moule. Il est déposé par centrifugation à une vitesse de 600 tours par minute. Ce film est ensuite recuit à 150°C pendant 15 minutes avant d'être retiré mécaniquement. L'ensemble de ces étapes est schématisé en Figure 17.

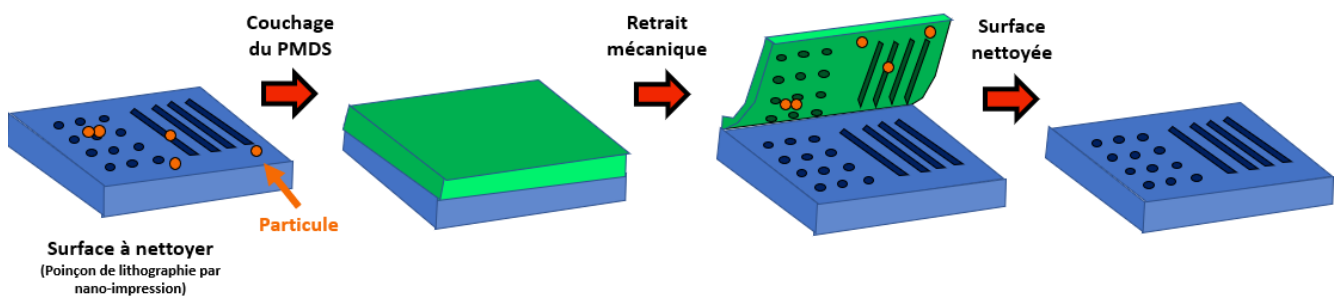


Figure 17 : Schémas montrant les étapes successives d'un nettoyage d'un poinçon de lithographie par nano-impression par étalement temporaire d'un film de PMDS [54]

L'utilisation d'un film de résine pour nettoyer une surface a ensuite été adaptée pour le nettoyage de plaques à travers différents procédés. Le nettoyage de la surface est conditionné par les interactions entre le substrat et le film de résine, et entre le film de résine et les moyens utilisés afin de les rompre.

### IV.3.B. Interactions entre la résine et le substrat ou la particule

L'adhésion d'une résine à un substrat solide peut être envisagée en considérant les liaisons moléculaires se créant à l'interface. Ces interactions à faible distance sont de mêmes natures que celles discutées précédemment en section III de ce chapitre, avec principalement des interactions de van der Waals et des liaisons hydrogène. Des liaisons iono-covalentes et métalliques sont aussi envisageables [57]. Les forces d'adhésion sont donc notamment conditionnées par les interactions chimiques des groupes fonctionnels à l'interface [58]. C'est pourquoi la densité de groupes polaires à la surface du substrat et de la résine permet d'obtenir une forte adhésion par la création de liaisons hydrogène [59]. Les résines utilisées comme adhésif possèdent donc généralement des groupes fonctionnels polaires [60].

Plusieurs méthodes ont été mises au point afin d'améliorer l'adhésion d'un polymère à un substrat. Ces méthodes s'appuient notamment sur l'augmentation de la densité des liaisons polaires à l'interface. Le traitement plasma des surfaces permet la création de liaisons polaires même pour des polymères non polaires en initiant des réactions entre la surface et les radicaux libres induits par le plasma dans l'atmosphère à laquelle est réalisée le traitement [61]. Ces réactions créent des groupes fonctionnels qui n'étaient initialement pas présents à la surface et qui pourront réagir dans les phénomènes d'adhésion. Une autre possibilité est l'addition à la résine de promoteurs d'adhésion sous forme de molécules polaires comme les silanes [57]. Enfin, l'ajout d'un recuit après la création de l'interface permet d'augmenter l'adhésion à condition que la température de recuit soit suffisante mais qu'elle ne dépasse



pas la température de dégradation de la résine [62]. Les travaux de M.Dautriat montrent qu'une température de l'ordre de 200°C peut suffire à augmenter l'adhésion d'un facteur 10. Cette augmentation est expliquée par la création de liaisons covalentes qui vont renforcer l'interface.

Une étude de C.Laurens montre dans le cas particulier où la résine envisagée est un copolymère que d'autres paramètres peuvent intervenir dans l'adhésion [63]. Ainsi une augmentation de la masse moléculaire permet d'augmenter la contrainte nécessaire au retrait en raison de l'augmentation de la capacité du polymère à pouvoir transférer les contraintes à des distances plus importantes de l'interface [63]. L'organisation de la résine par rapport au substrat a aussi été identifiée comme un paramètre influençant l'adhésion [57] [63]. Une hypothèse possible est la modulation des contraintes internes à l'interface par cette organisation.

Enfin, on peut noter que certaines études de l'adhésion s'attachent à une description des mécanismes d'un point de vue thermodynamique des mécanismes [57]. L'adhésion de deux surfaces est alors évaluée à partir des énergies de surface et de différents modèles. En prenant un tel point de vue, on retrouve la propriété que deux surfaces polaires permettront une adhésion plus importante que si l'une des surfaces ne possédait pas cette caractéristique.

### IV.3.C. Le retrait du film de résine

Le mécanisme de retrait particulière repose sur l'adhésion de la particule au film de résine, qui permet de retirer la particule du substrat. Pour mieux comprendre ce processus, on peut effectuer un raisonnement théorique sur les différentes énergies de surface en jeu dans ce procédé. Des raisonnements similaires sont effectués dans la littérature portant sur ces procédés [51] [64]. L'énergie d'interface  $\gamma_{ij}$  correspond à l'énergie par unité de surface nécessaire à la séparation de la surface  $i$ , de la surface  $j$ . Lorsque le film est retiré à l'aide d'un liquide, deux situations sont possibles :

- (a) Le film de résine est retiré et la particule reste piégée dans le film
- (b) Le film de résine est retiré mais la particule reste en contact avec la surface.

Ces deux cas sont schématisés en Figure 18, où sont également indiquées les annotations énergétiques qui seront utilisées par la suite.

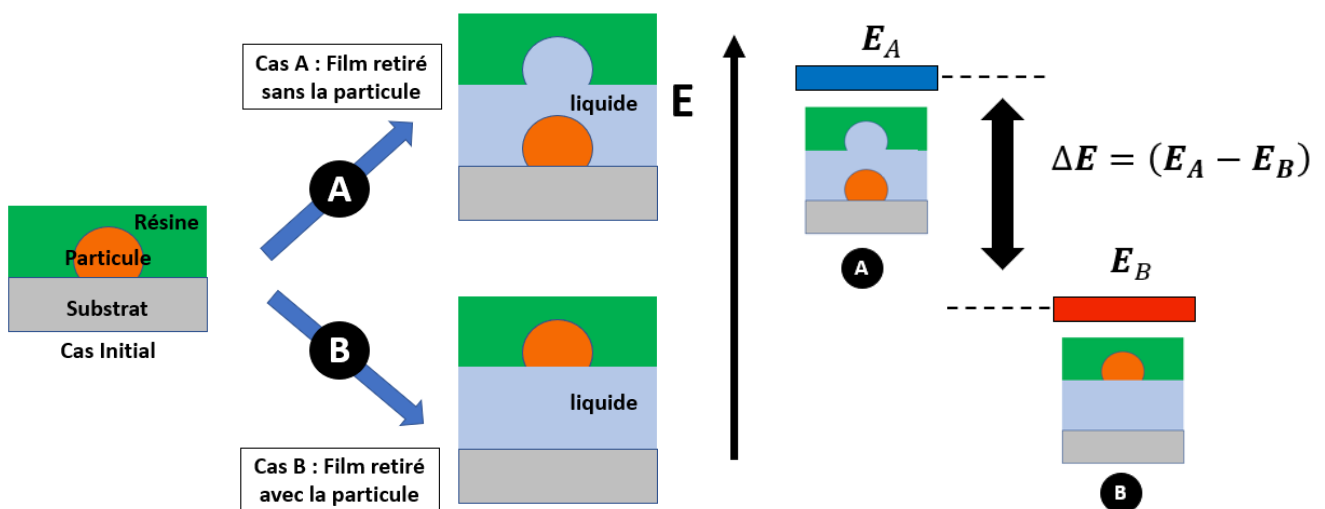


Figure 18 : Schémas des deux possibilités lors du retrait du film de résine et les annotations énergétiques inspirés de [51] et [64]

En effectuant le bilan des interfaces créées et rompues dans ces deux cas et en comparant les bilans énergétiques obtenus on obtient l'expression de  $\Delta E$  :

$$\Delta E = \left\{ \left( -\gamma_{\substack{\text{particule} \\ \text{liquide}}} - \gamma_{\substack{\text{substrat} \\ \text{liquide}}} + \gamma_{\substack{\text{substrat} \\ \text{particule}}} \right) + \phi \times \left( -\gamma_{\substack{\text{substrat} \\ \text{particule}}} - \gamma_{\substack{\text{particule} \\ \text{résine}}} + \gamma_{\substack{\text{résine} \\ \text{liquide}}} + 2\gamma_{\substack{\text{particule} \\ \text{liquide}}} + \gamma_{\substack{\text{substrat} \\ \text{liquide}}} \right) \right\} S$$

Équation 6 : Différence d'énergie entre le cas où la particule reste en contact avec la surface et le cas où la particule reste piégée dans le film de résine

Avec  $\phi$  qui représente la fraction surfacique de la particule qui est en contact avec la résine, S la surface de la particule et  $\gamma$  les différentes énergies d'interface.

Le cas favorisé est celui qui présente l'énergie  $E_X$  la plus basse [51]. Afin que la particule soit retirée avec le film, il est nécessaire que  $E_B$  soit inférieur à  $E_A$ , c'est-à-dire que  $\Delta E > 0$  [51]. Cette condition ne dépend que des énergies d'interface et de la fraction surfacique de la particule en contact avec la résine. Néanmoins, ce raisonnement est incomplet. Comme discuté en [paragraphe III.1.A](#), le retrait d'une particule d'un substrat s'oppose à une barrière énergétique illustrée par la [Figure 9](#). Il ne suffit donc pas que l'état B soit énergétiquement plus favorable que l'état A, mais il faut que l'énergie apportée soit suffisante pour surpasser cette barrière énergétique [64]. Il existe donc deux conditions énergétiques au retrait de la particule avec le film.

$$\Delta E > 0 \text{ et que } E_{\text{apportée à la particule}} > E_{\text{Barrière}}$$

Avec  $E_{\text{Barrière}}$  l'énergie de la barrière énergétique s'opposant au retrait de la particule, explicitée en [Figure 9](#).

Les paramètres clés qui influencent le retrait particulaire sont donc les suivants :

- **Les énergies d'interface impliquées.** Par rapport à la condition  $\Delta E > 0$  il faut considérer les signes des termes apparaissant dans l'expression de  $\Delta E$ . Un terme négatif défavorise la condition  $\Delta E > 0$ , contrairement à un signe positif. Sachant que  $\phi$  est toujours compris entre zéro et un, on obtient qu'il est souhaitable de maximiser  $\gamma_{\substack{\text{résine} \\ \text{liquide}}}$ ,  $\gamma_{\substack{\text{substrat} \\ \text{particule}}}$  et de minimiser

$\gamma_{\substack{\text{particule} \\ \text{résine}}}$ ,  $\gamma_{\substack{\text{substrat} \\ \text{liquide}}}$ . L'influence de  $\gamma_{\substack{\text{particule} \\ \text{liquide}}}$  dépend de la valeur de  $\phi$ , si  $\phi$  est supérieur à 0.5 alors  $\Delta E > 0$  est favorisé. Enfin la condition  $E_B$  apportée à la particule  $> E_{\text{Barrière}}$  est favorisée par l'augmentation des termes  $\gamma_{\substack{\text{particule} \\ \text{liquide}}}$ ,  $\gamma_{\substack{\text{substrat} \\ \text{liquide}}}$  et la diminution de  $\gamma_{\substack{\text{substrat} \\ \text{particule}}}$ .

- **La fraction surfacique de la particule en contact avec la résine.** Une fraction surfacique plus élevée permet d'augmenter l'adhésion de la particule à la résine, et de réduire l'adhésion de la particule au substrat. Donc les particules plates peuvent poser un défi pour ce type de retrait, car elles ont une plus faible fraction surfacique en contact avec la résine. Une augmentation de cette fraction surfacique permet donc de favoriser la condition  $E_{\text{apportée à la particule}} > E_{\text{Barrière}}$ .

L'impact de  $\phi$  sur la condition  $\Delta E > 0$  n'apparaît pas clairement, en dérivant  $\Delta E$  par rapport à  $\phi$  on obtient :

$$\frac{\Delta E}{d\phi} = \left\{ -\gamma_{\substack{\text{substrat} \\ \text{particule}}} - \gamma_{\substack{\text{particule} \\ \text{résine}}} + \gamma_{\substack{\text{résine} \\ \text{liquide}}} + 2\gamma_{\substack{\text{particule} \\ \text{liquide}}} + \gamma_{\substack{\text{substrat} \\ \text{liquide}}} \right\} S$$

Équation 7 : Dérivée de  $\Delta E$  par rapport à  $\phi$

Donc l'évolution de  $\Delta E$  avec  $\phi$  dépend du signe du terme  $\left\{ -\gamma_{\substack{\text{substrat} \\ \text{particule}}} - \gamma_{\substack{\text{particule} \\ \text{résine}}} + \gamma_{\substack{\text{résine} \\ \text{liquide}}} + 2\gamma_{\substack{\text{particule} \\ \text{liquide}}} + \gamma_{\substack{\text{substrat} \\ \text{liquide}}} \right\}$ , si ce terme est négatif l'augmentation de  $\phi$  sera défavorable à la condition  $\Delta E > 0$ .

- **La surface de la particule.** Une surface plus grande augmente le terme  $\Delta E$  mais ne change pas son signe. Ce paramètre n'a donc aucun impact sur la condition  $\Delta E > 0$ . Mais l'augmentation de la surface aura tendance à augmenter les forces d'adhésion entre la particule et le substrat, et entre la particule et la résine. Donc il est difficile de conclure sur l'influence du terme en S et de déterminer si l'augmentation de la surface de la particule facilite ou non le retrait par rapport à la condition  $E_{\text{apportée à la particule}} > E_{\text{Barrière}}$ .

Ce raisonnement théorique est un cas idéal qui peut sensiblement diverger du cas réel mais qui permet de déterminer plusieurs paramètres clés favorisant le retrait de la particule avec le film. Néanmoins ce modèle ne décrit pas les moyens mis en œuvre afin d'effectuer le retrait du film de résine ni l'expression des forces mises en jeu.

#### IV.3.D. Les mécanismes de retrait du film de résine

Les procédés présentés industriellement dans la littérature retirent le film de résine par dispense d'une solution aqueuse. Adeline Lallart a observé, à travers le procédé qu'elle a étudié, la fissuration du film de résine préalablement à la délamination [26]. La rupture et la délamination de films minces ont fait l'objet de la thèse de Joel Berthelot [65]. Des critères énergétiques existent pour exprimer les contraintes limites entraînant la fissuration et la délamination d'un film mince soumis à des contraintes résiduelles en tension. Ces critères dépendent des propriétés mécaniques du film ainsi que de l'adhésion entre le film et le substrat.

L'écoulement d'une solution aqueuse sur la face avant de la plaque soumet le film de résine à une force de traînée. Cette force est due au mouvement relatif du fluide par rapport aux interfaces avec la résine. Elle est opposée à la direction de déplacement, elle agit comme une résistance au mouvement. Elle dépend de la taille, de la forme et de la position du corps par rapport à l'écoulement, ainsi que de la vitesse relative de l'écoulement du fluide et de sa densité. Il existe deux composantes de la force de traînée, la traînée de surface et la traînée de forme. Ces deux forces peuvent permettre d'expliquer la mise sous contrainte du film de résine entraînant sa fissuration, puis sa délamination. L'expression de ces forces dépend du régime d'écoulement. On distingue le régime laminaire où l'ensemble du fluide s'écoule dans la même direction, sans que les différences locales ne se répercutent, du régime turbulent où l'écoulement peut paraître désordonné avec par exemple des tourbillons. Le nombre de Reynolds  $Re$  est un nombre sans dimension qui est utilisé en mécanique des fluides pour prévoir le caractère laminaire ou turbulent de l'écoulement. Il est défini par l'équation suivante

$$Re = \frac{U \times l}{\nu}$$

*Équation 8 : Expression du nombre de Reynolds*

Avec  $\nu$  la viscosité cinématique du fluide en  $m^2 \cdot s^{-1}$  (de l'ordre de  $10^{-6} m^2 \cdot s^{-1}$  pour l'eau à température ambiante),  $U$  un ordre de grandeur de la vitesse du fluide en  $m \cdot s^{-1}$  et  $l$  une longueur caractéristique sur laquelle varie le champ de vitesse. Pour de petites valeurs de  $Re$ , l'écoulement est laminaire, tandis que pour de grandes valeurs de  $Re$ , l'écoulement est turbulent. La transition entre les deux états se situe autour d'un  $Re$  de l'ordre de 600. On peut considérer le rayon de 15cm comme longueur caractéristique de l'écoulement du fluide sur la plaque et la vitesse d'écoulement du fluide peut raisonnablement être évaluée comme supérieure à  $1 m \cdot s^{-1}$  pour une plaque possédant une vitesse de rotation de l'ordre de 1000 tours par seconde. Le nombre de Reynolds d'un écoulement d'une solution aqueuse sur notre plaque est donc supérieur à  $10^5$ , ce qui traduit un écoulement turbulent. Néanmoins, sur l'épaisseur de la couche limite de l'ordre du micromètre, on peut considérer être en régime

stationnaire. La [Figure 19](#) récapitule les étapes successives et les forces mises en jeu lors du retrait du film de résine.

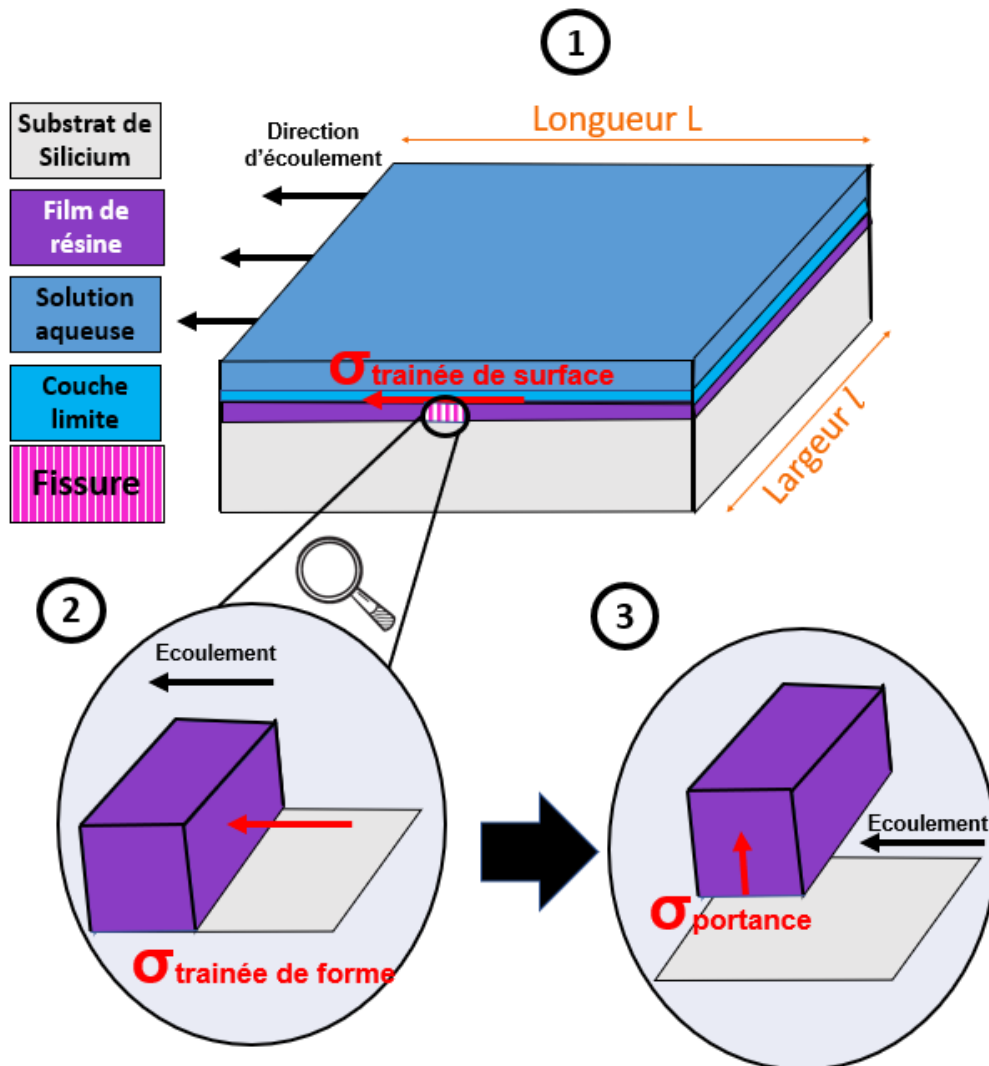


Figure 19 : Forces mises en jeu lors du retrait du film de résine par l'écoulement d'une solution aqueuse

- 1) En supposant que la surface de la résine est plane, l'écoulement se fait parallèlement à cette paroi. La force de trainée de surface prédomine alors les interactions entre le film de résine et l'écoulement de la solution aqueuse. La vitesse locale de l'écoulement varie entre zéro au niveau de cette surface, et sa valeur nominale aux points qui ne sont plus soumis aux conséquences de la présence de cette paroi. On observe donc des variations de vitesse au niveau de la résine qui vont occasionner des frottements et la présence d'une force de friction au niveau de la surface de la résine. La zone de variation des vitesses imposée par cette paroi est appelée couche limite. Le modèle de la plaque plane peut être utilisé pour obtenir l'expression de la contrainte de cisaillement à la surface de la résine :

$$\sigma_{xy} = 0.33 \times \rho \times U^2 \times \sqrt{\frac{v}{U \times x}}$$

Équation 9 : Expression de la contrainte de cisaillement dues à l'écoulement d'un fluide Newtonien sur une surface plane dans le cas d'une couche limite en régime stationnaire

Sur une surface de résine de longueur  $l$  et de largeur  $L$ , la force totale exercée est :

$$F_{Trainée\ surface} = 0.66 \times \rho \times U^2 \times l \times L \times \sqrt{\frac{v}{U \times l}}$$

Équation 10 : Expression de la force de trainée de surface dues à l'écoulement d'un fluide Newtonien sur une surface plane dans le cas d'une couche limite en régime stationnaire

Cette expression est valable dans le cadre d'un écoulement laminaire à la surface, en état stationnaire à une vitesse  $U$ .

Dans la [Figure 19](#), cette force de cisaillement est représentée comme entraînant la fissuration du film de résine. Il ne s'agit que d'une hypothèse afin d'expliquer cette fissuration.

- 2) Après fissuration, le fluide peut s'infiltrer et la section du film de résine normale à l'écoulement sera vue comme un obstacle. La forme du solide impose une divergence rapide des lignes de courant et la présence d'une force de trainée de forme qui peut se comprendre comme la pression exercée sur la surface par l'écoulement. Cette force possède une expression de la forme :

$$F_{Trainée\ corps} = 0.5 \times \rho \times U^2 \times S \times C_D$$

*Équation 11 : Expression de la force de trainée de corps dues à l'écoulement d'un fluide Newtonien face à un obstacle*

Avec  $S$  la surface frontale du corps et qui dépend donc de la géométrie du problème, et  $C_D$  un coefficient de trainée sans dimension qui est en générale fonction du nombre de Reynolds. Cette force pourrait entraîner la délamination du film de résine

- 3) Enfin, lorsque la délamination a eu lieu le liquide peut circuler autour de ce film de résine. En raison de la présence de la surface de silicium la vitesse du fluide est moindre au niveau de la surface inférieure du film par rapport à la surface supérieure du film où on a supposé un écoulement en état stationnaire. Cette différence de vitesse d'écoulement induit une différence de pression entre les deux surfaces qui explique l'existence d'une force de portance perpendiculaire à l'écoulement. Cette force de portance est de la forme :

$$F_{portance} = 0.5 \times \rho \times U^2 \times S \times C_L$$

*Équation 12 : Expression de la force de portance dues à l'écoulement d'un fluide Newtonien autour d'un obstacle*

Avec  $S$  la surface frontale du corps et qui dépend donc de la géométrie du problème, et  $C_L$  un coefficient de trainée sans dimension qui est en général fonction du nombre de Reynolds et l'angle entre l'écoulement et l'axe du profil.

Cette force est représentée dans la [Figure 19](#) comme permettant de retirer la résine délaminée de la plaque.

Si on considère une particule en adhésion avec le substrat de silicium, la  $F_{Trainée\ corps}$  de l'écoulement du fluide par rapport à la particule n'est pas suffisante pour retirer la particule, sinon un écoulement aqueux en face avant de la plaque suffirait à nettoyer les plaques. Dans le cadre d'un procédé de retrait par étalement temporaire d'un film de résine, le retrait particulaire est opéré par l'action de la force de portance sur le film de résine. En reprenant le raisonnement du paragraphe précédent, le retrait particulaire a lieu à condition que la délamination du film ne se fasse pas au niveau de l'interface entre la particule et le film, et que la force de portance soit suffisante pour briser l'interface entre la particule et le substrat.

La non-délamination de l'interface entre la particule et le film de résine implique l'existence d'une condition énergétique. Griffith propose une approche énergétique pour décrire les conditions de propagation d'une fissure [65]. On parle du critère de Griffith. Ce critère est notamment utilisé en [paragraphe 1.2.A. Retrait de la résine sur silicium hydrophile](#) du chapitre trois, [Équation 4](#) et [Équation 5](#) dans notre cas d'étude. Une fissure se propage dès qu'elle relâche suffisamment d'énergie pour compenser le coût nécessaire à la séparation de l'interface. Si plusieurs directions sont possibles la fissure prendra la direction maximisant la restitution d'énergie au sein du film [66] [67]. Au niveau de la particule, le milieu est anisotrope. Une direction de propagation est donc favorisée énergétiquement par rapport aux autres. On peut émettre l'hypothèse que la délamination continuera préférentiellement dans le plan de la surface de silicium afin d'éviter le surcoût énergétique qu'occasionnerait le

changement de plan de fissuration [67]. Néanmoins en fonction de l'interface entre la résine et la particule le surcoût énergétique du changement de plan de délamination pourrait ne pas être suffisant.

#### IV.3.E. Résultats globaux obtenus

Contrairement aux procédés de retrait particulaire précédemment proposés, il n'existe pas de consensus sur le retrait par étalement temporaire de film de résine. Il existe donc plusieurs procédés avec chacun des paramètres spécifiques tels que le polymère utilisé ou le mode de retrait du film [26] [51] [68] [69] [70] [71] [64]. De nombreux paramètres diffèrent d'un protocole à l'autre. Les différences s'opèrent dans les étapes d'étalement du polymère (choix de la résine, épaisseur du film, présence ou non d'un recuit) et du retrait du film (équipement utilisé, solution utilisée). Certains de ces paramètres ne sont parfois pas précisés, notamment la formulation de la résine peut être omise pour des raisons de confidentialité. Par conséquent, les résultats peuvent varier d'un procédé à un autre. Néanmoins, ces études mettent en évidence certaines tendances en termes de résultats obtenus. En voici les principales conclusions :

- L'efficacité de retrait s'applique sur un large éventail de tailles de particules. L'efficacité de retrait sur surface plane a été montrée pour des particules de plusieurs micromètres [51] et de quelques dizaines de nanomètres [26] [51].
- L'étalement de résine est couramment utilisé dans le domaine de la microélectronique, en particulier lors des étapes de lithographie. Par expérience il est acquis que certaines résines peuvent mouiller des surfaces à motifs fins. Cela laisse espérer une efficacité de retrait dans des zones difficiles à nettoyer. Cette efficacité a été montrée sur différentes structures [71] [68].
- Aucun endommagement des motifs n'a été observé lors du nettoyage de surfaces structurées [51] [71] [68].
- L'efficacité de nettoyage sur des surfaces planes est supérieure à celle des procédés par spray. [51] [26]

On peut aussi dégager plusieurs limites générales à ce type de retrait :

- L'utilisation d'un film de résine peut être une source de contamination en cas de résidus. Un procédé industriel basé sur ce type de retrait doit donc sécuriser cette potentielle source de contamination.
- L'utilisation d'une résine et de solvants peut entraîner des inconvénients pour le respect de l'environnement et le coût de procédé en comparaison avec d'autres modes de retrait.

#### IV.3.F. Procédés par écoulement de solutions polymériques aqueuses

Une seconde catégorie de procédés de nettoyage basés sur l'utilisation de polymères a été développée en parallèle des procédés explicités précédemment. On les qualifiera de procédés par écoulement de solutions polymériques aqueuses. Ces procédés utilisent des liquides non-Newtonien constitués de solutions aqueuses auxquelles on a ajouté des polymères afin d'appliquer une force de trainées et de portances suffisantes pour engendrer le retrait des particules [44] [72]. La Figure 20 schématise un procédé de ce type, la solution est préalablement dispensée avant d'être aspirée par une buse dans un second temps.



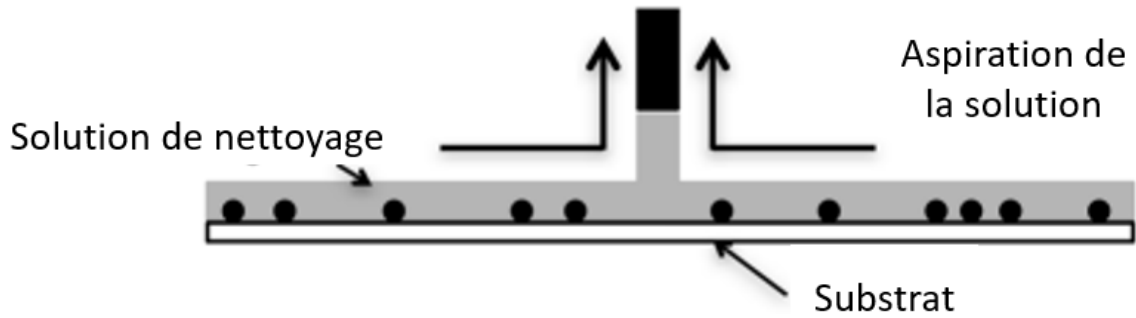


Figure 20 : Schéma du nettoyage par écoulement de solutions polymériques aqueuses [72]

L'étude de T.Walker montre que l'élasticité du fluide a un impact positif sur le retrait particulaire. En augmentant la concentration en polyacrylamide, on augmente l'élasticité de la solution et l'efficacité de retrait particulaire. Un fluide newtonien présentant une viscosité de cisaillement similaire ne permet aucun retrait particulaire. Ces résultats expérimentaux sont cohérents avec l'étude théorique de N.A. Patankar [73].

Cette section a introduit différents procédés de retrait particulaire utilisés dans le domaine de la microélectronique. Ces quatre procédés illustrent la diversité des méthodes développées pour le retrait particulaire dans ce domaine. Les limitations spécifiques de chaque technique ont permis d'identifier les besoins auxquels les procédés émergents doivent répondre. Un de ces besoins essentiels est la capacité à nettoyer des plaques structurées contaminées par des particules de quelques dizaines de nanomètres sans entraîner de dommages.

Ces dernières années, une approche par étalement temporaire d'un film de résine a été développée. Le procédé de nettoyage étudié durant cette thèse s'inscrit dans cette catégorie. Ces procédés sont basés sur l'adhésion des particules à une résine qui est ensuite retirée. Si l'énergie d'interface entre la particule et la résine est suffisante, la particule est entraînée lors du retrait du film. A ce jour, il n'existe pas de consensus sur les paramètres spécifiques à utiliser pour ces procédés. Par conséquent, de nombreux protocoles ont été proposés dans la littérature scientifique. Le retrait est effectué par l'écoulement d'une solution aqueuse, les forces de trainées et de portances s'appliquant sur le film de résine.

## V. Le procédé « Nanolift »

Le procédé de retrait particulière étudié durant cette thèse est couramment dénommé sous le terme de « Nanolift » [68]. Il fait partie des procédés de nettoyage utilisant l'étalement temporaire d'un film de résine. La section précédente a notamment souligné l'intérêt de ce type de procédé pour répondre aux besoins de l'industrie. La spécificité du procédé « Nanolift » par rapport aux autres procédés similaires présents dans la littérature est son utilisation d'un film de résine constitué de deux polymères non miscibles.

La première sous-section présentera le procédé et les informations présentes dans la littérature. Puis, on explicitera sa réponse aux différents besoins des procédés de retrait particulière.

Dans une deuxième sous-section, on discutera des choix effectués pour ce protocole, en tenant compte des informations de la littérature tels que les paramètres des procédés jouant sur l'efficacité de telles méthodes de retrait.

### 1. Le procédé « Nanolift » dans la littérature

Ce procédé a été décrit dans la littérature à travers deux publications datant de 2020. Ces publications fournissent des résultats techniques détaillés et explicitent le protocole utilisé [68] [70]. A ces publications viennent s'ajouter des évaluations techniques réalisées en collaboration avec STMicroelectronics.

#### V.1.A. Description du protocole

Ce procédé utilise une résine composée de deux polymères et étalée par centrifugation. La littérature ne précise pas la nature de ces polymères, ni le ratio utilisé, ni la rotation appliquée lors de l'étalement ni l'épaisseur finale du film. Le retrait du film est réalisé en injectant une solution d'ammoniaque diluée sur un équipement monoplaque. Durant la distribution de la solution, la plaque est en rotation. Cependant, les paramètres spécifiques de cette étape, tels que la dilution utilisée ou la durée d'application de la solution chimique ne sont pas précisés.

L'utilisation d'un mélange de deux polymères vise à faciliter le retrait du film lors de l'application de la solution d'ammoniaque diluée. Selon la littérature [68] [70] on suppose que ce mélange de deux polymères immiscibles entraînera une organisation spécifique au sein du film de résine. L'un des polymères ; soluble dans l'ammoniaque formerait régulièrement des colonnes dans l'épaisseur du film de résine. Lorsque la solution d'ammoniaque est appliquée, les colonnes se dissoudraient créant des chemins d'accès au substrat pour la solution de retrait. La solution de retrait, en contact avec l'interface entre la résine et le substrat contribuerait à la fissuration et la délamination du film de résine. Ces différentes étapes sont schématisées par la Figure 21. Aucune hypothèse spécifique sur le mécanisme de délamination du film de résine n'est avancée dans la littérature.



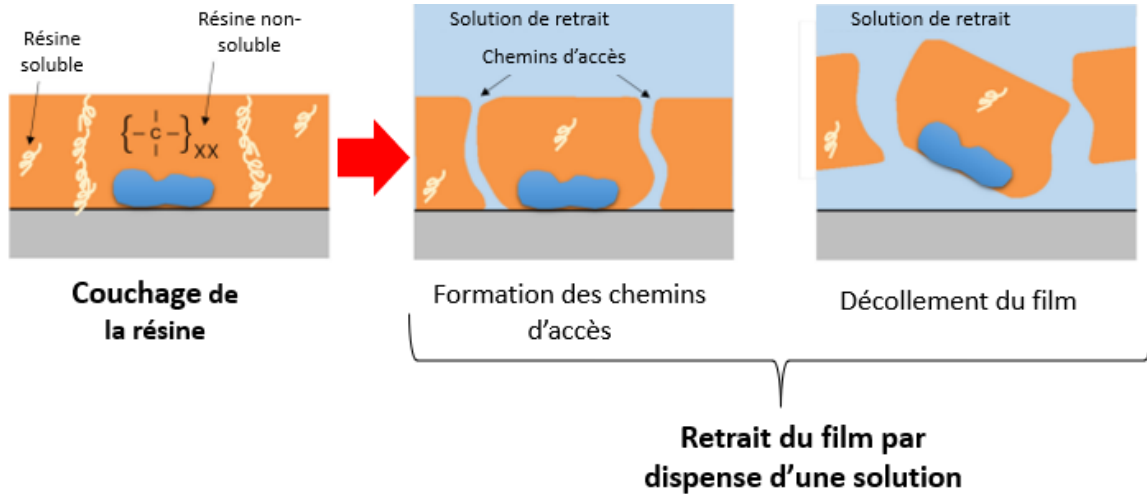


Figure 21 : Schémas issus de [70] illustrant le concept du retrait partiel du procédé étudié

La propriété de miscibilité à l'ammoniaque diluée du polymère formant les chemins d'accès dans le film de résine permet d'avoir des indications sur sa formulation. La solubilité des polymères dans les solvants est gouvernée par les interactions d'énergie interne [74]. La solubilité des polymères dans les solvants et vice versa est déterminée par les structures chimiques, avec la simplification que la similarité de la structure chimique conduit à la solubilité. La nature physique du polymère aura également un effet : pour être absorbée dans un polymère, il doit y avoir suffisamment d'espace ou de flexibilité de chaîne pour accueillir une molécule liquide. Les théories les plus utilisées pour prédire la miscibilité ou non d'un polymère et d'un solvant utilisent des termes d'énergie cohésive issus de la thermodynamique [74] [75] [76]. Pour qu'une molécule liquide soit stable lorsqu'elle est dissoute dans un polymère, le changement d'énergie libre global doit être négatif. Des paramètres de solubilité comme les paramètres de Hansen fournissent un critère de miscibilité du mélange. Ces paramètres sont basés sur trois types d'interactions moléculaires qui agiraient indépendamment sur cette miscibilité [74] [75], les interactions de dispersion, polaires et de liaisons hydrogène. La miscibilité entre un polymère et un solvant est favorisée lorsque leur distance D dans l'espace de Hansen est minimisée :

$$D = \sqrt{4\left(\frac{\delta_{dispersive}}{polymère} - \frac{\delta_{dispersive}}{solvant}\right)^2 + \left(\frac{\delta_{polaire}}{polymère} - \frac{\delta_{polaire}}{solvant}\right)^2 + \left(\frac{\delta_{hydrogène}}{polymère} - \frac{\delta_{hydrogène}}{solvant}\right)^2}$$

Équation 13 : Expression de la distance entre un polymère et un solvant dans l'espace de Hansen

Avec  $\delta_{dispersive}$  ou  $\delta_{polaire}$  ou  $\delta_{hydrogène}$  les composantes du paramètre de Hansen liées aux interactions moléculaires de dispersion, polaires et de liaisons hydrogène. Et  $\delta_{polymère}$  les composantes du polymère et  $\delta_{solvant}$  celles du solvant. Le facteur quatre n'a pas de signification physico-chimique particulière, il a été introduit par Hansen afin de dilater l'axe des composantes dispersives afin de le rendre comparable aux deux autres axes. En effet cet axe s'étend sur une plage de 20 MPa<sup>1/2</sup> contrairement aux deux autres s'étendant sur 10 MPa<sup>1/2</sup>.

Les paramètres de Hansen de ce polymère soluble à l'ammoniaque doivent permettre de minimiser le terme ci-dessus dans le cas de l'ammoniaque. Les valeurs théoriques des liquides purs d'eau et d'ammoniaque sont rassemblées en Figure 22.

Fluide	Paramètre de solubilité	Composante des liaisons hydrogène	Composante des liaisons polaires	Composante dispersive
Ammoniaque	28.73	17.80	16.10	15.7
Eau	47.80	43.15	16.00	15.6

Figure 22 : Valeurs théoriques des paramètres de solubilité de l'eau et d'ammoniaque en MPa<sup>1/2</sup> [77]

On peut émettre l'hypothèse que les groupes moléculaires formant ce polymère sont au moins en partie des liaisons hydrogène afin que le paramètre de Hansen des liaisons hydrogène soient de l'ordre de 15. Mais aucun critère sur la présence de liaisons polaires et dispersives n'apparaît clairement. Un facteur de Hansen de ces interactions se rapprochant de 15 favoriserait la dissolution de ce polymère à l'ammoniaque ce qui serait cohérent avec une non-solubilité dans l'eau et une solubilité par l'ammoniaque.

L'ammoniaque pur a été identifié dans la littérature comme un solvant utilisable pour différents polymères et il est notamment utilisé pour les réactions de silylation des groupes hydroxyl [78].

### V.1.B. Les choix techniques du procédé « Nanolift »

**Choix d'un film de résine constitué de deux polymères immiscibles :** Ce procédé de nettoyage est le seul qui utilise un film de résine composé de deux polymères immiscibles, dont l'un est soluble dans la solution de retrait. Ce choix a été justifié pour créer les chemins d'accès de la chimie vers l'interface entre la résine et la surface. Cependant, cette organisation des deux polymères au sein du film de résine n'est corroborée par aucune donnée. De même, le mécanisme de décollement du film après l'application de la solution de retrait à l'interface entre la résine et le substrat n'a pas été étudié. Ces deux publications présentent le concept du procédé étudié durant cette thèse, mais n'apportent pas de données sur les mécanismes impliqués ni de justifications pour les hypothèses formulées.

Par ailleurs, des évaluations du procédé par STMicronics témoignent d'une dépendance du retrait du film avec le substrat utilisé, traduisant un manque de compréhension des mécanismes mis en jeu.

**Choix du ratio entre les polymères solubles et non-solubles :** Le ratio entre les deux polymères a été déterminé de façon empirique en évaluant l'efficacité de retrait particulaire du procédé. La valeur de ce ratio de mélange n'est pas fournie, mais il est souligné que le ratio entre ces deux polymères est essentiel pour assurer un retrait du film de résine et donc une efficacité de retrait particulaire significative.

- Un ratio de polymère soluble trop important entraîne une faible efficacité de retrait particulaire car le film de résine après l'application de l'ammoniaque n'aura pas une surface de contact suffisante avec les particules.
- Un ratio de polymère soluble / polymère insoluble trop faible rend le retrait du film impossible, ce qui entraîne une efficacité de retrait particulaire nulle.

**Choix du polymère non soluble :** Le choix de la formulation du polymère non soluble a été déterminé par sa forte adhésion avec les particules. Cette affirmation a été évaluée à l'aide d'un microscope à force atomique équipé avec une pointe de silicium de rayon de courbure d'environ 10nm [70]. La Figure 23 schématise cette expérience. Dans cette évaluation, la pointe est assimilée à une particule qui va être approchée de la surface à étudier. A partir d'une certaine distance la pointe entre en contact avec la surface en raison des interactions d'attraction entre la pointe et l'échantillon. Ensuite, la pointe est retirée de l'échantillon pour revenir à son état initial. Lors de ce processus de retrait, la pointe doit surmonter une barrière énergétique qui s'oppose à son éloignement. Le microscope à force atomique permet de mesurer les forces en jeu en fonction du déplacement de la pointe, et la force mesurée dépend des interactions pointe/substrat.

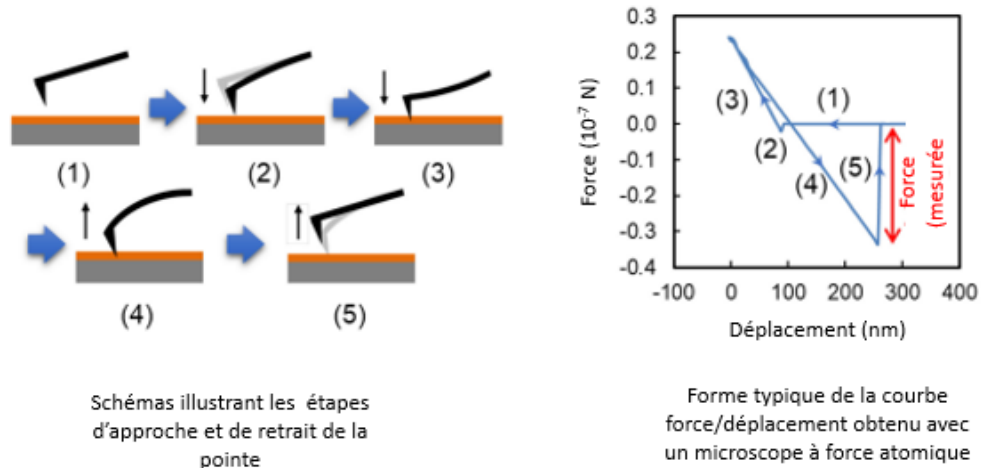


Figure 23 : Schémas illustrant l'approche et le retrait d'une pointe de microscope à force atomique sur une surface [70]

En effectuant des mesures de la force nécessaire au retrait de la pointe de différentes surfaces, il est possible de comparer les différentes interactions entre la pointe et les différents substrats. Dans cette étude, les mesures ont été effectuées sur une surface de silicium, de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et du polymère non soluble. La force mesurée est plus élevée dans le cas de la surface de polymère. Cela signifie que le retrait de la pointe du substrat de polymère est plus coûteux énergétiquement que son retrait sur Si ou Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Les auteurs de l'étude en concluent que l'énergie d'interface  $\gamma_{\text{pointe}}^{\text{polymère non soluble}}$  est inférieure à  $\gamma_{\text{pointe}}^{\text{Si}}$  et  $\gamma_{\text{pointe}}^{\text{Si}_3\text{N}_4}$ .

Plusieurs remarques peuvent être formulées concernant cette étude.

- Pour pouvoir étendre la comparaison des forces de retrait de la pointe sur différentes surfaces à celle des énergies d'interface, il est nécessaire de supposer que le contact entre la surface et la pointe est identique dans tous les cas. Il est notamment important de vérifier si la pointe n'a pas subi une déformation plastique lors des mesures, ce qui n'a pas été précisé.
- Le fait d'avoir une énergie d'interface entre la particule et le polymère inférieure à l'énergie d'interface entre la particule et le substrat ne constitue pas une condition suffisante pour le retrait de la particule, comme le montre le raisonnement présenté en paragraphe IV.3.C.
- De telles mesures dépendent de nombreux paramètres, tels que le mode de fonctionnement spécifique du microscope à force atomique, la pointe utilisée, les conditions d'approche et de retrait de la pointe. Dans d'autres conditions expérimentales, les résultats et donc les conclusions auraient pu être tout autres. Par conséquent, ce résultat ne peut pas être généralisé à l'ensemble des pointes de microscope à force atomique, qui sont ici assimilées à des particules.

**Choix d'un retrait par une solution d'ammoniaque diluée :** L'utilisation d'une solution d'ammoniaque diluée pour retirer le film de résine présente certains avantages, tels qu'une faible consommation du substrat. La consommation dépendra de la concentration en ammoniaque utilisée. De plus, des mesures FTIR effectuées sur un matériau isolant (OSG pour organo-silicate glass) avant et après application du procédé indiquent une absence de résidus de résine [68]. Cette constatation est également confirmée par les mesures de résistivité de ce matériau isolant, qui ne montrent pas de variation significative après ce procédé. Si des résidus de résine étaient restants, ils auraient modifié la valeur de la résistivité [68]. Ainsi, dans ce cas précis, la solution d'ammoniaque est bien appropriée pour retirer l'intégralité du film de résine, sans laisser de résidu. Néanmoins comme spécifié plus tôt dans ce paragraphe, le retrait du film par l'ammoniaque diluée n'est pas possible sur certaines surfaces. Le matériau isolant utilisé ici est l'un des cas où le retrait est possible mais n'est pas représentatif de la diversité des matériaux utilisés au sein de la microélectronique.

### V.1.C. Evaluation de l'efficacité du procédé

L'évaluation de l'efficacité de retrait particulaire de ce procédé a été réalisée sur surface structurée [68] et surface plane [70].

**Evaluation sur surface plane :** Des plaques de silicium de 300mm de diamètre ont été contaminées volontairement par un procédé de pulvérisation en utilisant différents types de particules :

- Des particules de 20nm ou 80nm de diamètre de  $\text{SiO}_2$
- Des particules de 20nm ou 80nm de Polystyrene-Latex
- Des particules de 60nm ou 100nm de  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- Des particules de 60nm et 100nm de  $\text{Si}_3\text{N}_4$

Les différents procédés de contamination volontaire possibles, ainsi que leurs implications seront explicités en chapitre 2 section V. Dans le cas étudié les plaques de silicium n'ont pas reçu de traitement de surface préalable à leur contamination, ou alors ces traitements ne sont pas précisés. Par conséquent, les liaisons de surface des plaques de silicium restent inconnues. Les particules sont observées avant et après le procédé à l'aide d'un équipement de détection utilisant un champ sombre. La taille minimale de particule détectable par cet équipement n'est pas précisée. Dans chaque cas, plus de 97% des particules sont retirées [70]. De plus, l'efficacité de retrait élevée reste équivalente lorsque l'on utilise de l'eau pour retirer le film de résine. Ainsi, dans cette configuration spécifique l'eau permet un retrait du film de résine, et l'action de l'ammoniaque n'est ici pas nécessaire.

**Evaluation sur surface structurée :** Deux types de plaques ont été utilisés pour adresser deux problématiques distinctes :

- Des lignes en OSG (Organo Silica Glass), de 40nm de hauteurs et espacées de 90nm. Un dépôt de  $\text{TiN/SiO}_2$  a été effectué sur ces lignes. Ce dépôt a ensuite été retiré par une gravure plasma fluorocarbonée. Des sels de  $\text{TiF}$  apparaissent après la gravure de ce dépôt en raison du fluor adsorbé à la surface et de l'humidité de l'air. Ces sels sont utilisés pour évaluer l'efficacité de retrait du procédé. La Figure 24 présente des images prises au microscope électronique à balayage avant et après l'application du procédé. Les sels ont été enlevés sans causer de dommages aux lignes, néanmoins l'absence de nouvelles croissances de sels après le nettoyage n'a pas été vérifiée. De plus, il ne s'agit pas de particules.

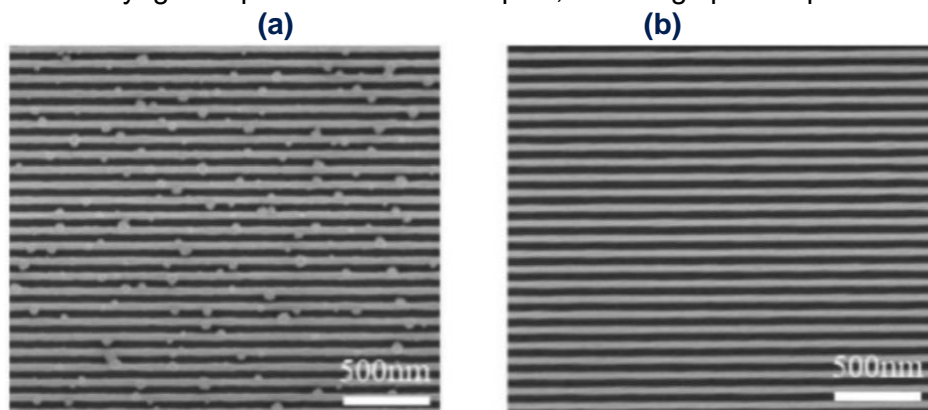


Figure 24 : Images obtenues au microscope électronique à balayage des lignes avant (a) et après (b) nettoyage avec le procédé « Nanolift » [68]

- Des lignes en OSG de 170nm de hauteurs et espacées de 40nm. Ces structures sont sujettes à de l'endommagement lors de leur nettoyage, ce phénomène étant illustré précédemment en sous-section II.3 Figure 5. Ces structures sont notamment endommagées par un nettoyage par spray Figure 25 (b), tandis que le procédé « Nanolift » ne les endommage pas

Figure 25 (a). Ce résultat souligne que ce nouveau procédé est plus adapté au nettoyage de ces structures, offrant une alternative efficace au nettoyage par spray.

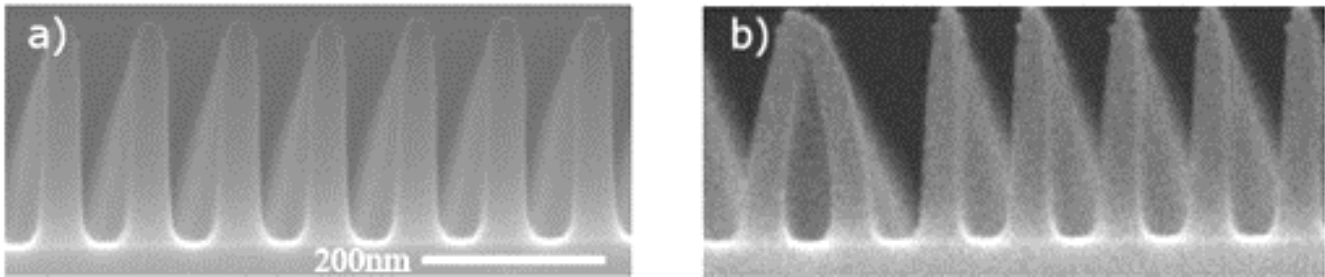


Figure 25 : Images obtenues au microscope électronique à balayage de lignes en OSG après un nettoyage par un procédé « Nanolift » (a) ou par un procédé de spray (b) [68]

## 2. L'organisation des films de résine formés de deux polymères non-miscibles

La spécificité du procédé « Nanolift » par rapport aux différents procédés similaires présents dans la littérature est son utilisation d'un film de résine constitué de deux polymères non miscibles. Le concept du procédé repose sur cette organisation en colonnes du polymère soluble à l'ammoniaque qui permettrait à l'ammoniaque d'accéder à l'interface entre la résine et le substrat, entraînant la délamination du film par un mécanisme qui n'est pas encore compris. La littérature a étudié de tels films de résine ainsi que leur organisation.

### V.2.A. Origine de cette organisation

Le solvant est évaporé durant l'étalement par centrifugation de la résine. Les deux polymères initialement dissous en une phase liquide dans le solvant vont former deux phases solides distinctes à l'issue de cette évaporation. La formation de ces deux phases est due à l'enthalpie de mélange, c'est à dire l'énergie d'interaction, entre les deux polymères qui amène à une plus grande stabilité du système en formant deux phases distinctes [79] [80]. Le diagramme ternaire composé des deux polymères et du solvant utilisé permet de déterminer la concentration critique du solvant à laquelle les deux phases se forment. La Figure 26 donne un exemple d'un tel diagramme.

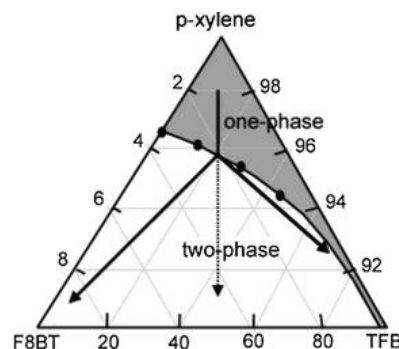


Figure 26 : Diagramme ternaire à 22°C d'un mélange de trois polymères : p-xylène ( $C_8H_{10}$ ), TFB ( $C_{51}H_{61}N$ )<sub>n</sub> et F8BT ( $C_{35}H_{42}N_2S$ )<sub>n</sub>. Lors de l'évaporation du p-xylène il y aura formation de deux phases distinctes. [79]

Les paramètres de Hansen considérées précédemment en paragraphe V.1.A peuvent être de nouveaux utilisés dans le cas d'un mélange entre deux polymères. Néanmoins leur détermination est plus difficile que pour un liquide. Une méthode existante est d'utiliser la contribution propre de chaque groupe fonctionnel de la chaîne de polymère aux différents paramètres [74] [75]. Ces contributions sont ensuite ajoutées les unes aux autres proportionnellement à leur fraction massique par rapport à la chaîne totale du polymère pour obtenir les paramètres de Hansen des différentes interactions [75]. Cependant, les mélanges



de copolymères interagissent essentiellement à travers leurs groupes fonctionnels, donc bien que le paramètre de solubilité total soit utile il peut ici être trompeur car étant une valeur moyenne. L'examen individuel des composantes du paramètre de solubilité afin d'estimer les zones de miscibilité peut alors s'avérer complémentaire. [75] La non-miscibilité de ces deux polymères entraîne qu'aucun des groupes fonctionnels de ces deux polymères ne possèdent a priori des paramètres de Hansen proches et donc des caractères polaires ou dispersifs similaires qui favoriseraient leur miscibilité.

Cette apparition de deux phases distinctes peut se produire de deux manières, par décomposition spinodale ou par nucléation suivie d'une croissance. La nucléation est un phénomène local, tandis que la décomposition spinodale se produit à travers l'ensemble du matériau. En raison de la rapidité de l'évaporation du solvant durant la centrifugation, la décomposition spinodale est favorisée. Cette évaporation rapide du solvant par rapport à la mobilité des chaînes de polymère a pour conséquence que, à la fin de la centrifugation, le film de résine n'est pas à l'équilibre, et les phases formées ne sont pas stables. Le diagramme ternaire d'un système peut être déterminé par une modélisation utilisant la théorie de Flory-Huggins. Un exemple de cette simulation est donné dans les travaux de J.J. Michels et E. Moons [81]. Ce modèle repose sur les différentes énergies de surface mises en jeu, ainsi que sur des modèles décrivant le transport de matière.

En réalité, ces deux phases sont généralement constituées d'une multitude de domaines distincts qui ont des formes variées comme l'illustre la Figure 27 qui présente plusieurs exemples de structures obtenues pour un mélange de polystyrène et de polyméthyl méthacrylate. Dans certains cas une organisation en colonnes, telle que prévue pour la résine du procédé « Nanolift », est possible.

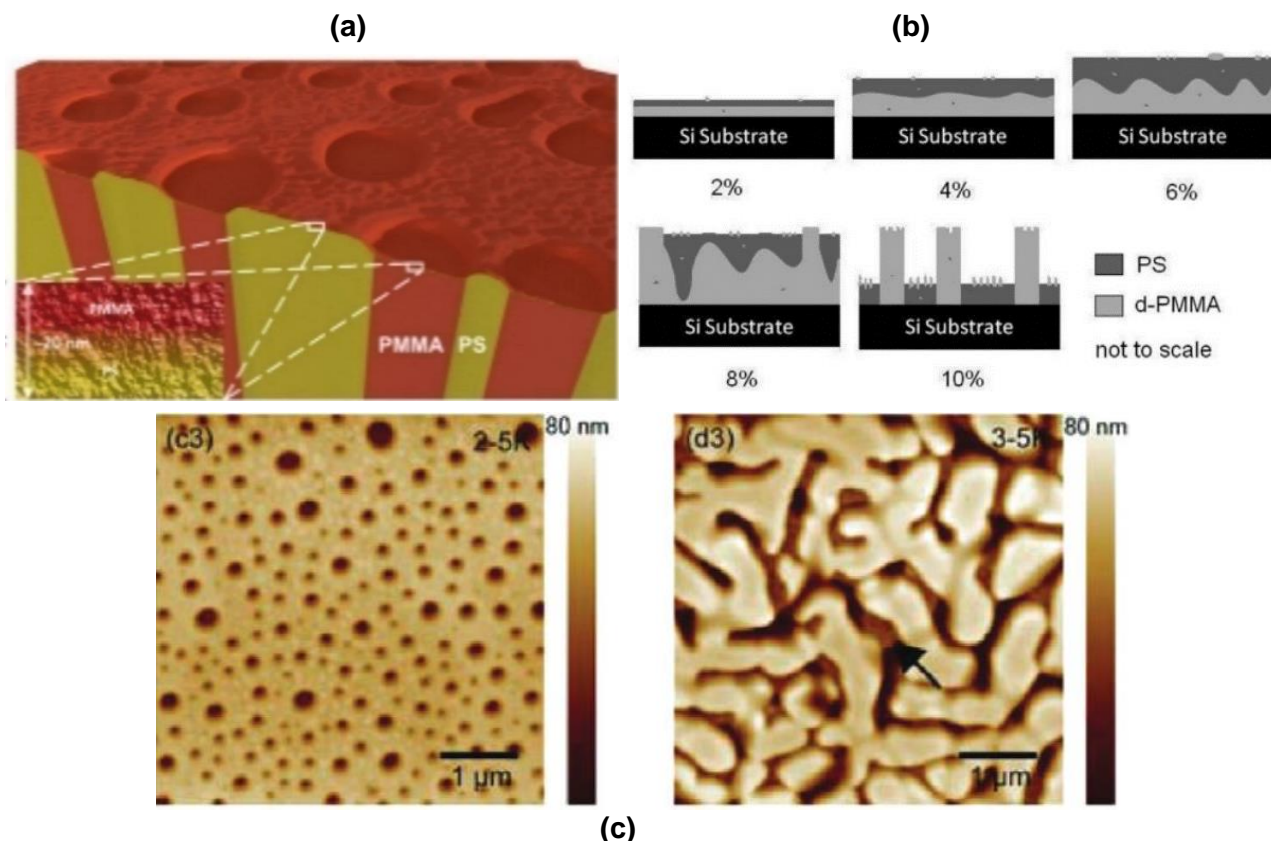


Figure 27 : Schémas (a) [82] (b) [83] illustrant différentes organisations d'un film de Polystyrène (PS) et de polyméthyl méthacrylate (PMMA) pour plusieurs études et image par microscope à force atomique obtenue pour un tel mélange (c) en modifiant les proportions de mélange [84]

L'observation de ces domaines est complexe, notamment pour déterminer l'organisation au sein du film de résine. L'organisation à la surface en contact avec l'air peut être étudiée grâce aux différences topographiques visibles au microscope à force atomique. Cependant, pour accéder à l'organisation des polymères au sein du film, une dissolution sélective de chaque phase facilite la caractérisation [85]. Alternativement, des caractérisations chimiques des deux phases peuvent permettre une analyse in-situ de ces domaines. Les travaux de Dusan Mrdenovic détaillent notamment une approche utilisant une dissolution sélective de chaque polymère et l'observation par spectroscopie Raman, microscopie à force atomique et spectrométrie de photoélectrons X sur des films de 20nm d'épaisseur du mélange polystyrène (PS)/ polyméthyl méthacrylate (PMMA) [82]. La dissolution sélective de chaque polymère facilite l'étude de telles structures.

### V.2.B. La formation des domaines

L'un des exemples les plus documentés est le mélange entre le PS et le PMMA. Il a été utilisé dans les travaux menés par Sasha Heriot et Richard Jones [86] sur la formation de ces domaines lors de la centrifugation. Ces travaux ont permis de valider expérimentalement que la formation des domaines se déroule en plusieurs étapes successives, comme illustré par la Figure 28 (a) :

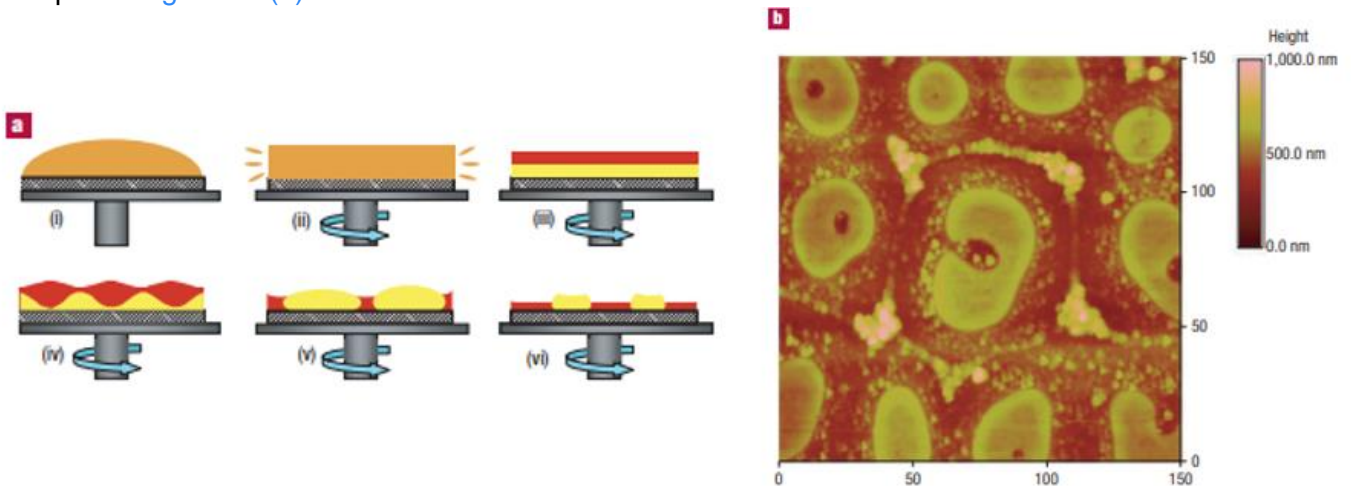


Figure 28 : Schémas illustrant les étapes de formation des domaines lors de l'étalement par centrifugation (a) et image par microscope à force atomique de la morphologie finale en vue du dessus (b) [86]

La mise en rotation de la plaque entraîne un retrait d'une partie du solvant et de la résine qu'il contient (ii). Puis l'évaporation du solvant avec la rotation occasionne la formation de deux films distincts, qui correspondent chacun à l'une des phases (iii). L'interface entre ces deux films est instable en raison du gradient de concentration en solvant au sein de la résine, la surface en contact avec l'air étant moins riche en solvant (iv). Cet effet est comparé à une instabilité de Marangoni. Au fur et à mesure que le film s'amincit, cette instabilité s'intensifie et conduit à la formation de larges domaines entre les deux phases (v). Cette organisation évolue encore à mesure que l'évaporation du solvant et l'amincissement du film se poursuivent (vi). Dans le cas étudié, on observe des domaines distincts sous forme de colonnes distinguables à l'interface avec l'air par microscopie atomique Figure 28 (b). Une étude complémentaire est nécessaire pour étudier leur organisation à l'interface avec le substrat. La visualisation de la formation de ces domaines a aussi été réalisée in-situ en utilisant une lumière monochromatique stroboscopique [87]. La stabilisation des domaines en surface est atteinte dans les dernières secondes de l'étalement.

La formation de ces domaines est donc due à l'instabilité du film de résine lors de l'évaporation du solvant qui modifie continuellement le domaine d'équilibre des différentes phases présentes. La forme, la taille, la position de ces domaines par rapport à l'air et au



substrat sont diverses et dépendent de plusieurs paramètres qui ont été mis en évidence sur différents mélanges de référence composés de deux polymères immiscibles et d'un solvant. Ces paramètres sont nombreux et sont liés à la formulation de la résine, ainsi qu'aux paramètres de son étalement.

### V.2.C. Paramètres influant sur cette organisation

De nombreux paramètres influent sur l'organisation de ces deux phases :

- **Masse moléculaire** : Une modification de la masse moléculaire d'un des deux polymères entraîne une modification de l'énergie d'interface de ce polymère par rapport au second [88]. Cela aura des répercussions sur la stabilité et la morphologie des domaines formés.
- **Le solvant utilisé** : Le choix du solvant est un paramètre crucial. Il détermine l'apparition des domaines en raison du diagramme ternaire du système et influence la mobilité des polymères.
- **Les proportions de mélange utilisé** : Le rapport de mélange utilisé influence la taille et la forme des domaines créés [81] [89] [85]. Il détermine également la phase qui sera majoritaire après l'étalement du film.
- **Présence d'un recuit** : En raison de l'évaporation rapide du solvant lors de la centrifugation par rapport à la cinétique plus lente de séparation des phases, l'organisation des domaines après l'étalement n'est pas à l'équilibre [90]. Un recuit après étalement permet d'augmenter la mobilité des chaînes de polymère ce qui va rapprocher le système de l'équilibre et donc modifier l'organisation des domaines. [91] [88]
- **La nature du substrat** : La nature du substrat, et notamment son affinité avec chacun des polymères aura un impact sur l'organisation du film de résine. Chaque polymère présente une énergie d'interface différente avec une surface donnée. L'un des polymères sera favorisé dans le mouillage de la surface pour minimiser l'énergie du système. Lors de l'apparition des domaines, une force de pression se développe amenant le polymère avec la plus faible énergie d'interface vers la surface. Ce phénomène a été observé dans plusieurs cas [92] [80] [93] [81] et peut amener à la formation de deux films distincts comme illustré par la Figure 29.



Figure 29 : Exemple de séparation verticale de phase due à l'affinité des polymères avec le substrat [80]

En utilisant cette propriété, il est possible d'influer sur la structure des domaines formés. Par exemple, une surface structurée occasionnant une variation d'énergie de surface avec les polymères pourra être utilisée pour guider les domaines obtenus [94]. Un guidage des domaines sur une surface structurée sans variation de matériaux en présence est également possible en raison des différences de concentration du solvant dans le film qui se crée avec les motifs [89].

- **Épaisseur du film** : Une modification de l'épaisseur du film va altérer la séparation de phase apparaissant durant la centrifugation, comme l'illustre la Figure 28. L'épaisseur du film va donc modifier les domaines formés. [91] [83] L'épaisseur du film est liée à la rotation de la plaque soit la cinétique de formation du film, ainsi qu'à la viscosité de la solution initiale (déterminée par le choix du solvant) et à la concentration en polymère de la solution.
- **Cinétique de formation** : La vitesse de rotation lors de la centrifugation va modifier la cinétique d'évaporation du solvant. Il a été observé que cela peut avoir pour conséquence une modification des domaines formés [84] [89].

D'autres paramètres sont mentionnés dans la littérature, et l'organisation des domaines des polymères non miscibles peut varier en fonction de nombreux paramètres. L'organisation en colonne des deux polymères contenus dans la résine Nanolift quel que soit le substrat à nettoyer semble donc optimiste.

En raison de ce film de résine particulier, les mécanismes mis en jeu lors de ce procédé peuvent en partie s'éloigner de ceux identifiés dans la littérature pour les procédés de retrait par étalement temporaire d'un film de résine.

### 3. Paramètres influant sur l'efficacité de retrait particulière des procédés d'étalement temporaire de film de résine

Le polymère non-soluble à l'ammoniaque doit présenter des caractéristiques similaires à celles des polymères utilisés dans d'autres procédés afin de maximiser le retrait des particules. Et le principe de nettoyage reste le même. Cette sous-section va synthétiser les paramètres identifiés dans la littérature influant sur l'efficacité de retrait particulière. On verra que le procédé « Nanolift » ne prend pas en compte certains de ces paramètres et pourraient donc être optimisés.

Les travaux de Adeline Lallart [26] seront fréquemment mentionnés dans cette sous-section car ils ont cherché à comprendre les mécanismes impliqués dans le retrait d'une particule par un film de résine. Au cours de ces travaux, plusieurs paramètres ont été identifiés comme exerçant une forte influence sur l'efficacité de retrait.

#### V.3.A. La nature du polymère non soluble à l'ammoniaque

**Nature de la résine :** Différentes résines d'une épaisseur comprise entre 165 et 235 nanomètres sont évaluées dans les travaux de S.H. Yua conduisant à des résultats d'efficacité variables [64] attribués à l'hydrophobicité du film de résine [46]. Plus ce film est hydrophobe, plus faible est son énergie d'interface avec la solution aqueuse utilisée pour le retrait. En reprenant l'expression développée en [Équation 6](#), cette condition favorise le retrait particulière. Les caractères hydrophobe et hydrophile des polymères utilisés dans le procédé « Nanolift » ne sont pas précisés.

#### V.3.B. Les paramètres de l'étalement du film de résine

**Épaisseur de résine :** D'après les travaux de Adeline Lallart [26], il a été constaté que la variation de l'épaisseur de résine dans une plage de 1800nm à 3300nm n'a aucun impact sur l'efficacité de nettoyage des particules. L'épaisseur de résine ne serait donc pas un paramètre important pour le retrait particulière. La conclusion n'est pas la même lors des travaux sur le nettoyage avec des films de PMDS des moules de lithographie par nano impression [54]. Une épaisseur plus importante de résine entraîne une meilleure efficacité de nettoyage dans ce cas. L'hypothèse donnée est que la réduction de la vitesse de rotation permet d'augmenter la surface de contact entre les particules et le film de résine, facilitant leur retrait. L'impact de l'épaisseur du film de résine sur le retrait particulière n'est donc pas clair, néanmoins elle n'intervient pas directement dans [l'Équation 6](#).

**Présence d'un recuit :** Les recherches menés par Adeline Lallart [26] ont montré que la présence d'un recuit favorisait le retrait particulière. L'hypothèse avancée est que le recuit permet la formation de liaisons covalentes entre les particules et la résine et entre le substrat et la résine. Ces liaisons covalentes viendraient renforcer l'adhésion de la particule à la résine et donc faciliterait le retrait particulière. Cependant, il n'existe pas de recuit dans le procédé « Nanolift » tel que décrit dans la littérature. Cela peut s'expliquer par des considérations

industrielles, car l'ajout d'un recuit représente une contrainte technique supplémentaire si l'on souhaite intégrer ce procédé sur un seul et même équipement et augmente le temps de traitement d'une plaque.

**Température du recuit :** Les travaux de Adeline Lallart [26] concluent que la température de recuit doit être comparée à la température de transition vitreuse de la résine. Un recuit à une température supérieure à la température de transition vitreuse permet une amélioration de l'efficacité de retrait particulaire. En revanche, si le recuit est inférieur à cette température de transition vitreuse alors aucun changement n'est constaté par rapport à une absence de recuit. Aucune hypothèse n'est formulée pour expliquer cette dépendance.

### V.3.C. Le retrait du film de résine

**Lien entre le retrait spontané du polymère et l'efficacité de nettoyage :** Adeline Lallart [26] a identifié que l'efficacité de nettoyage est plus importante lorsque la résine craque et délamine simultanément. Ce serait lors de cette instabilité mécanique que les particules prisonnières du film de résine seraient retirées. Le concept du procédé « Nanolift » vise à favoriser cette collaboration entre la fracturation et la délamination par la formation de ces chemins d'accès à l'interface pour la chimie. Néanmoins, ce concept n'a pas encore été validé expérimentalement dans la littérature.

**Apparition des contraintes dans le film :** Depuis la parution des deux publications portant sur le procédé « Nanolift » [68] [70], Seong Hoon Yu a publié des travaux [64] qui se basent sur une résine formée d'un polymère et de composés acido-organiques solubles dans l'eau. Le retrait est effectué par une dispense d'eau, la dissolution des acides organiques permettant à l'eau de s'infiltrer dans la résine. Seong Hoon Yu avance l'hypothèse que la fissuration et la délamination du film de résine sont dues à la formation de gouttes d'eau micrométriques à l'interface entre le substrat et la résine qui permettrait l'apparition de contrainte suffisante dans le film. La formation et l'étalement de ces gouttes entraînerait l'apparition de forces de trainée directement au niveau de l'interface entre la résine et le substrat. Cette hypothèse n'est corroborée par aucune donnée à notre connaissance mais pourrait aussi être émise pour le procédé « Nanolift ». Les forces de trainées et de portances de l'écoulement de solution d'ammoniaque diluée ne seraient alors pas les seules forces mises en jeu lors du retrait du film de résine. On peut émettre l'hypothèse que la formation de gouttes d'eau à l'interface permettrait de faciliter la fissuration du film de résine, qui permettrait ensuite aux forces de trainées de s'appliquer sur la section du film et d'engendrer le retrait.

**Dépendance du retrait du film de résine par rapport à la surface :** Aucun des procédés de la littérature ne fait état d'une efficacité nulle sur certaines surfaces en raison de l'absence de délamination du film de résine. La seule dépendance par rapport au substrat soulignée dans la littérature provient des travaux de Seong Hoon Yu. Il constate une variation de l'efficacité en fonction du substrat nettoyé. Ces changements sont attribués à une énergie d'adhésion de la particule plus faible [64].

Ainsi, de nombreux paramètres sont à considérer dans le procédé « Nanolift ». Certains sont dus à l'utilisation d'une résine constituée de deux polymères non miscibles, d'autres sont inhérents à ce type de retrait par étalement temporaire d'un film de résine. Ces différents paramètres sont autant de leviers possibles afin d'améliorer l'efficacité du procédé vis-à-vis du retrait particulaire.

Cette section a introduit les différentes études évaluant le procédé « Nanolift ». Ce dernier utilise un film de résine composé de deux polymères non miscibles qui est ensuite retiré par une dispense d'ammoniaque diluée. Les deux polymères forment deux phases distinctes au sein de la résine. L'une de ces phases est soluble à l'ammoniaque. L'utilisation d'une telle résine a pour but de favoriser le retrait du film par cette dissolution. Les travaux publiés sur ce procédé se sont focalisés sur l'évaluation de l'efficacité de ce procédé et non sa compréhension.

Ce procédé est industriellement intéressant en raison de son efficacité de nettoyage sur des surfaces structurées sans endommagement. Cependant, il reste plus onéreux, plus dangereux et plus nocif pour l'environnement qu'un procédé par spray. De plus, il a été constaté que la délamination du film ne peut se faire que sur certaines surfaces ce qui constitue une limitation à son industrialisation.

Dans la littérature, il est convenu que l'organisation des deux phases d'un film de résine constitué de deux polymères immiscibles dépend de nombreux paramètres. Cette dépendance ne semble pas avoir été étudiée spécifiquement pour la résine utilisée pour le procédé « Nanolift », alors qu'elle est au cœur de son concept.

La compréhension actuelle des procédés de retrait particulière par l'étalement temporaire d'un film de résine permet d'identifier de nombreux paramètres capables d'influencer l'efficacité de retrait particulière et d'apporter des pistes de compréhension. Certains de ces paramètres n'ont à notre connaissance pas encore été évalués pour le procédé Nanolift.

## VI. Conclusion du chapitre et objectifs de la thèse

Ce chapitre a présenté le domaine de la microélectronique et son évolution depuis sa création jusqu'à aujourd'hui. Cette industrie produit des circuits électriques miniaturisés formés de composants d'une taille atteignant maintenant quelques dizaines de nanomètre.

En raison de ces dimensions la moindre particule nanométrique peut résulter en un produit dysfonctionnel. Ainsi, de nombreux moyens sont mis en œuvre pour limiter cette contamination particulaire mais, il reste nécessaire d'avoir recours régulièrement à des procédés de nettoyage visant à retirer ces particules.

Une particule est piégée à proximité du substrat en raison de forces d'adhésions telles que les forces de van der Waals ou les forces capillaires. Pour les retirer de la surface à nettoyer plusieurs stratégies sont possibles. La plus couramment utilisée par les procédés de retrait particulaire est l'application d'une force extérieure fournissant l'énergie nécessaire à l'éloignement de la particule de la surface.

L'industrie de la microélectronique s'est dotée de nombreuses techniques de retrait particulaire au fil des années. Ces techniques trouvent leur limite à cause du développement de nouveaux procédés de fabrication qui nécessitent l'utilisation de structures sujettes à l'endommagement.

De nouveaux protocoles sont donc apparus pour répondre à ce besoin de nettoyage de structure sans endommagement. L'une des pistes est l'étalement temporaire d'un film de résine. Sa délamination permettrait le retrait des particules emprisonnées dans le film.

Le procédé étudié durant cette thèse fait partie de cette catégorie de procédé. Il repose sur l'étalement d'un film de résine constitué de deux polymères immiscibles ensuite retiré par une dispense d'ammoniaque diluée. Les travaux sur ce procédé se sont focalisés sur l'évaluation de son efficacité. Cependant, des résultats sont encore incompris, comme son inconvénient principal qui est de dépendre de la nature de la surface à nettoyer.

La comparaison du procédé avec les études de la littérature montre que le concept est prometteur. Mais de nombreux paramètres modifient l'organisation d'un tel film de résine et certains d'entre eux influant sur le retrait particulaire ne semblent pas avoir été optimisés pour ce procédé.

Les objectifs de cette thèse ont donc été :

- De comprendre la dépendance du procédé avec le substrat et ce dans le but de rendre ce procédé efficace sur n'importe quel type de surface.
- D'évaluer l'efficacité de retrait particulaire d'un tel procédé et de définir et modifier ses paramètres afin de l'optimiser.
- D'évaluer l'intérêt de l'industrie pour un tel procédé en travaillant sur des problématiques concrètes de l'industrie et en procédant à des évaluations sur des cas concrets.

## VII. Références

1. *L'essentiel sur la microélectronique* - **Auteur non précisé.**  
<https://www.cea.fr/comprendre/Pages/nouvelles-technologies/essentiel-sur-microelectronique.aspx>. : CEA, 2022. Consulté en avril 2023.
2. *L'histoire de la microélectronique* : **CEA** - URL : <https://www.cea.fr/comprendre/Pages/nouvelles-technologies/microelectronique.aspx?Type=Chapitre&numero=1>, 2018 - consulté en avril 2023.
3. *Leaky Integrate and Fire Neuron by Charge-Discharge Dynamics in Floating- Body MOSFET*. **S. Dutta, V. Kumar, A. Shukla, N. R. Mohapatra and U. Ganguly.** : Scientific Reports, 2017, Vol. 1, p1-7.
4. *Progress in Digital Integrated Electronics*. **Moore, G.E.** : IEEE Text Speech, 1975.
5. *5 nm* - **Auteur non précisé.** URL : [https://www.tsmc.com/english/dedicatedFoundry/technology/logic/l\\_5nm](https://www.tsmc.com/english/dedicatedFoundry/technology/logic/l_5nm). : TSMC, 2023 - consulté en mai 2023.
6. *A New Method for Research of Grown-In Microdefects in Dislocation-Free Silicon Single Crystals*. **V.I. Talanin, I.E. Talanin, N. Ph. Ustimenki.** : Journal of Crystallization Process and Technology , 2011, Vol. 1 , p13-17.
7. *Understanding substrate-supported atomic-scale nanowires from ab initio theory (PhD)*. **Wippermann, S.** : Paderborn University , 2010.
8. *Caractérisation et simulation de la contamination et de la décontamination moléculaire des containers plastiques (FOUPs) de l'industrie microélectronique*. **Nguyen, T. Q.** : Thèse de doctorat - Université de Grenoble, 2012.
9. *Organic Airborne Molecular Contamination in Semiconductor Fabrication Clean Rooms*. **W. Den, H. Bai, and Y. Kang.** : Journal of The Electrochemical Society, 2006, Vol. 2, p149 - 159.
10. *Airbone Molecular Contamination : Mechanism and Consequences on Devices*. **P. Garnier, Y. Borde and G. Sevilla.** : ECS Transactions, 2022, Vol. 4, p61-67.
11. *Cl-Containing Microplastics from the Environment*. **D. M. Knotter, P. Sharma and L. Gourmans.** : Solide State Phenomena, 2021, Vol. 314, p29-33.
12. *Sciences de données pour la microélectronique : analyse de topographie. Modélisation et simulation*. **K. Mehdi.** : Thèse - UGA Université Grenoble Alpes, 2022.
13. *Liquid-Cell Transmission Electron Microscopy Observation of Two-Step Collapse Dynamics of Silicon Nanopillars on Evaporation of Propan-2-ol: Implications for Semiconductor Integration Density*. **Y. Sasaki, T. Yamazaki and Y. Kimura.** : American Chemical Society, 2022, Vol. 5, p9495-9502.
14. *Capillary-force-induced clustering of micropillar arrays: is it caused by isolated capillary bridges or by the lateral capillary meniscus interaction force* - **S. Yang and D. Chandra** : ACS journal of surfaces and colloids, 2009, Vol. 18, p10430-10434.
15. *International Roadmap for Devices and Systems (IRDS™) 2022 Edition*. **experts, IRDS.** : IEEE, 2022.
16. *Understanding of wet and alternative particle removal processes in microelectronics: theoretical capabilities and limitations*. **F. Tardif, A. Danel, and O. Raccurt.** : Journal of telecommunications and information technology, 2005.
17. *Mécanismes d'enlèvement de particules par laser impulsif : application au nettoyage pour la microélectronique*. **D. Grojo.** : Université de la Méditerranée - Aix-Marseille, soutenue le 26 novembre 2006.



18. *Determination of the dependence of the surface force induced contact radius on particle radius : Cross-linked polystyrene spheres on SiO<sub>2</sub> / Silicon.* **D.S Rimai, R.S. Moore, R.C. Bowen, V.K. Smith and P.E. Woodgate.** : Journal of Materials Research, 1993, Vol. 3, p662-667.
19. *Developments in Surface Contamination and Cleaning - D. J. Quesnel, D. S. Rimai , D. M. Schaefer, S. P. Beaudoin, A. Harrison, D. Hoss, M. Sweat and M. Thomas. Vol.1 Fundamentals and Applied Aspects - Chapter 4 - Aspects of Particle Adhesion and Removal.* : Elsevier Inc., 2016.
20. *Doctorat - Transport de colloïdes en milieu poreux : étude expérimentale.* **V. Canseco Ruiz.** : Thèse de doctorat - Université de Bordeaux 1, 2009.
21. *Adsorption and desorption of particles and their chromatographic separation.* **D. C.Prieve and E. Ruckenstein** : The American Institute of Chemical Engineers., 1976, Vol. 22, p276-283.
22. *Water adsorption on Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces of Silicon.* **L.Chen, X.He, H.Liu, L.Qian and S.H. Kim.** : The Journal of Physical Chemistry, 2018, Vol. 122, p11385-11391.
23. *Modeling and simulation of coagulation according to DLVO-theory in a continuum model for electrolyte solutions.* **P.Knabber and M.Herz.** : Soft Condensed Matter, 2016.
24. *Application of the DLVO theory for Particle deposition problems.* **P. Weronki and Z. Adamczyk** : Advances in Colloid and Interface Science, 1999, Vol. 83, p137-226.
25. *An analysis of particle adhesion on semiconductors surfaces.* **R.A Bowling.** : Journal of the Electrochemical Society, 1985, Vol. 132, 2208 - 2214.
26. *Ultra propreté : des microgouttes aux nanoparticules.* **A. Lallart.** : Thèse de doctorat - Université Grenoble Alpes 2019.
27. *Capillary Bridges and Capillary-Bridge-Forces. Particles at Fluid Interfaces and Membranes.* **P.A. Kralchevsky and K.Nagayama** : Elsevier, 2001.
28. *Contact force models for non-spherical particles with different surface properties : A review.* **K. Kildashti, K. Dong and A. Yu.** : Powder Technology, 2023, Vol. 418.
29. *Adhesion energy and bonding wave velocity measurements .* **V. Larrey, G. Mauguen, F. Fournel, D. Radisson, F. Rieutord, C. Morales, C. Bridoux, H. Moriceau.** : The Electrochemical Society, 2016, Vol. 75, p145-152.
30. *Measurement of bonding energy in anhydrous nitrogen atmosphere and its application to silicon direct bonding technology.* **F. Fournel, L.Continni, C. morales, J. Da Fonseca, H. Moriceau, F. Rieutord, A. Barthelemy and I. Radu.** : Journal of Applied Physics, 2012, Vol. 111.
31. *Collage de silicium et d'oxyde de silicium : mécanismes mis en jeu.* **C.Rauer** : Thèse de doctorat -Université de Grenoble, 2006.
32. *Direct bonding of patterned surfaces.* **Radisson, D.** : Université de grenoble, 2016.
33. *Water Stress Corrosion in Bonded Structures.* **F. Fournel, C.Martin-Cocher, D.Radisson, V.Larrey, E.beche, C.Morales, P.A.Delean, F.Rieutord and H.Moriceau.** : Journal of Solid State Science and Technology, 2015, Vol. 4 -p124-p130.
34. *Moisture-induced ageing in granular media ans the kinetics of capillary condensation.* **L. Bocquet, E. Charlaix, S. Ciliberto and J. Crassoux.** : Nature, 1998, Vol. 396, p735-737.
35. *Adhesion of dry nano-coated microparticles to stainless steel: A physical interpretation.* **D. K. Balachandran, L. J. Jallo, R. N. Davé and S. P. Beaudoin,.** : Powder Technology, 2012, Vol. 226 - p1-9.
36. *The Adhesion-Induced Deformation and the Removal of Submicrometer Particles.* **S. Krishnan, A. A. Busnaina, D. S. Rimai, and L. P. DeMejo.** : Fundamentals of Adhesion and Interfaces, 1994, Vol. 8, p95-108.



- 37. Accounting for the JKR–DMT transition in adhesion and friction measurements with atomic force microscopy.** D. S. Grierson, E. E. Flater and R. W. Carpick. : J. Adhesion Sci. Technol. 2005, Vol. Vol. 19, No. 3–5, pp. 291–311 .
- 38. Aspects of Particle Adhesion and Removal.** D. M. Quesnel, Rimai, D. S., and D. J. Schaefer, : Developments in Surface Contamination and Cleaning, 2008. Vol.1 p119–145.
- 39. Mathematical model for adhesion between particles and rough walls with large RMS roughness.** K. Ma, S. Wang, H. Geng, F. Lv, K. Sun and Z. Zhan. : Powder Technology, 2023, Vol. 417.
- 40. Adhesion Forces between Glass and Silicon Surfaces in Air Studied by AFM: Effects of Relative Humidity, Particle Size, Roughness and Surface Treatment.** R. Jones, H.M. Pollock, J.A.S. Cleaver and C.S. Hodges. : The American Chemical Society, 2002, Vol. 18, p8045-8055.
- 41. Modeling the adhesion of spherical particles on rough surfaces at nanoscale.** M. Zakeri and J. Faraji. : International Journal of Adhesion and Adhesives, 2023, Vol. 124.
- 42. Mathematical model for adhesion between particles and rough walls with large RMS roughness.** K. Ma, S. Wang, H. Geng, F. Lv, K. Sun and Z. Zhan. : Powder Technology, 2023, Vol. 417.
- 43. Understanding of wet and alternative particle removal processes in microelectronics: theoretical capabilities and limitations.** F. Tardif, A. Danel, and O. Raccurt. : Journal of Telecommunications and information technology,, 2005, Vol. :8,.
- 44. Particle Cleaning Technologies to Meet Advanced Semiconductor Device Process Requirements.** H.F. Okorn-Schmidt, F. Holsteyns, A. Lippert, D. Mui, M. Kawaguchi, C. Lechner and R. Mettin : ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2013, Vol. 3(1), p3069-N3080.
- 45. Nanoparticle Removal Mechanisms during Post-CMP Cleaning.** Ng, D., Huang, P. Y., Jeng, Y. R., & Liang, H. : Electrochemical and Solid-State Letters,, (2007)., Vol. 10(8),. p227.
- 46. Particle adhesion and removal mechanisms during brush scrubber cleaning.** K. Xu, R. Vos, G. Vereecke, G. Doumen, W. Fyen, P. W. Mertens, J. Franssaer. : Journal of Vacuum Science & Technology B: 2004, Vol. 22, p2844.
- 47. Brush Scrubbing for Post-CMP Cleaning. Developments in Surface Contamination and Cleaning.** Sun, T., Han, Z., and M. Keswani, 2017, Vol. 9, p109-133.
- 48. Differential Removal of Nanoparticles on the Surface of a Thin Film Substrate.** H. Lu, F. Huang and G. Hai. : American Chemical Society, 2021.
- 49. Nanoparticle Removal with Megasonics: A Review.** S. Brems, M. Hauptmann, E. Camerotto, A. Pacco, T. G. Kim, X. Xu and S. De Gendt. : ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2013, Vol. 3(1), p3010-3015.
- 50. Procédé pour le traitement d'un substrat soi dans un équipement de nettoyage monoplaque - EP3624169A1.** L. Viravaux and S. Ledrappier. : European Patent Office, 2018.
- 51. Solid Phase Clean: Improving Performance for Smaller Particle Removal without Pattern Damage and Film Loss.** M. Aibara, K. Sekiguchi, M. Kaneko, D. Bassett, and I. Kanno : ECS Transactions, 2017, Vol. 80(2), p43–52.
- 52. Les enjeux environnementaux et sociétaux en microélectronique.** M. Robert, L. Torres, J.L. Bantignies and R. Laffont. : Journal sur l'enseignement des sciences et technologies de l'information et des systèmes, 2022, Vol. 21 - p1006-1019.
- 53. Loi n°2021-1485 du 15 novembre visant à réduire l'empreinte environnementale du numérique en France.** Sénat, L'assemblée nationale et le. : consulté en mai 2023 - <https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFTEXT000044327272>, 2021.
- 54. Mold cleaning with polydimethylsiloxane for nanoimprint lithography.** P. Lin, S. Pi, H. Jiang, and Q. Xia, Nanotechnology, 2013, Vol. 24(32).

- 55.** *Lithographie de nouvelle génération par nanoimpression assistée par UV : étude et développement de matériaux et procédés pour l'application microélectronique.* **P.Voisin, Pauline.** : Thèse de doctorat - Université de Grenoble, 2007.
- 56.** *Mold cleaning and fluorinated anti-sticking treatments in nanoimprint lithography.* **D. Truffier-Boutry, R.Galand, A. Beaurain, A. Francone, B. Pelissier, M. Zelsmann and J. Boussey.** : Microelectronic Engineering, 2009, Vol. 86, p669-672.
- 57.** *Adhesion of polymers.* **F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox and P.J. Pigram.** : Progress in Polymer Science, 2009, Vol. 34, p948-968.
- 58.** *Assessing Polymer-Surface Adhesion with a Polymer Collection.* **S. Eickelmann, S.Moon, Y. Liu, B. Bitterer, S. Ronneberger, D. Bierbaum, F. Breitling and F.F. Loeffler.** : Langmuir, 2022, Vol. 38, p2220-2226.
- 59.** *Effect of surface polarity on self-adhesion of polymers.* **L.Ter-Minassian-Saraga and A. Baszkin** : Polymer, 1978, Vol. 19, p1083-1088.
- 60.** *Adhesion and Energy Characteristics of Rigid-Chain Polymer Surface Polyamidoimides.* **A.E. Chalykh, V.Y. Stepanenko and A.D. Aliev.** : Polymers, 2020, Vol. 12, .
- 61.** *Adhesion Properties and Stability of Non-Polar Polymers Treated by Air Atmospheric-Pressure Plasma.* **E.Birleanu, I.Mihaila, I.Topala, C.Borcia and G.Borcia.** : Polymers, 2023, Vol. 15.
- 62.** *Polymer to Silicon Direct Bonding for Microelectronics.* **M.Dautriat, P.Montméat and F.Fournel.** : ECS, 2023, Vol. En cours de publication.
- 63.** *Adhesion Promotion Mechanisms at Isostatic Polypropylene/Polyamide Interfaces : Role of the Copolymer Architecture.* **C. Laurens, C. Creton and L. Léger.** : Macromolecules, 2004, Vol. 37, p6814-6822.
- 64.** *Polymer-Based Semiconductor Wafer Cleaning : The Roles of Organic Acid, Processing Solvent, and Polymer Hydrophobicity.* **S.H. Yua, H. Jeon, H. Ko, J.H. Cha, S. Jeon, M. Jae, G.H. Nam, K. Kim, Y. Gil, K. Lee and D.S. Chung.** : Chemical Engineering Journal, 2023, Vol.470.
- 65.** *Rupture et délamination de films minces.* **J.Berthelot,** : Thèse de doctorat - Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014,
- 66.** *When and how do cracks propagate.* **A. Chambolle, G.A.Francfort, J.J. Marigo.** : Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2009, Vol. 57, p1614-1622.
- 67.** *Forbidden Directions for the Fracture of Thin Anisotropic Sheets : An Analogy with the Wulff Plot.* **A. Takei, B. Roman and J.Bico.** 2013 : Physical Review Letters, Vol. 110.
- 68.** *Removal of Post Etch Residue on BEOL Low-k with Nanolift.* **Y. Akanishi, Q. T. Le and E.A. Sanchez -** : Solid State Phenomena, 2021, Vol. 314 - p277-281.
- 69.** *Cleaning surfaces from nanoparticles with polymer film: impact of the polymer stripping.* **A.Lallart, P.Garnier, E.Lorenceanu, A.Cartellier and E.Charlaix.** : Micro and Nano Engineering. 2018.
- 70.** *Scalable Particle Removal for sub-5 nm Nodes.* **Y.Yoshida, K.Akiyama, S.Zhang, D.Ueda, M.Inab and, H.Takahashi.** : Solid State Phenomena , 2021, Vol.314 - p222-227.
- 71.** *Particle Removal in Wet Wafer Cleaning Processes.* **J.Zhu, M.Xia, D.Mui and M.Kawaguchi.** : The Electrochemical Society, 2016.
- 72.** *Enhanced particle removal using viscoelastic fluids.* **T.W. Walker, T.Hsu, S. Fitzgibbon, C.W. Franck, D.Mui, J.Zhy, A.Mendiratta and G.G. Fuller.** : Journal of Rheology, 2014, Vol. 58, p63-88.
- 73.** *Lift-off of a single particle in Newtonian and viscoelastic fluids by direct numerical simulation.* **N.Patankar, P.Y. Huang, T.Ko and D.D. Joseph.** : Journal of Fluid Mechanic, 2001, Vol. 438, p67-100.

- 74. Environmental Effects on Crack Growth in Polymers.** *Comprehensive Structural Integrity.* **J.C.Arnold.** : Comprehensive Structural Integrity, 2003, Vol. 6, p281-319.
- 75. Estimation of miscibility of polymer blends using the solubility parameter concept.** **D.J.Sincock, and T.F.David.** : Polymer, 1991, Vol. 33, p4505-4514.
- 76. Interpretations of Polymer-Polymer Miscibility.** **Olabisi, Olagoke.** : Journal of Chemical Education, 1981, Vol. 58, p944-950.
- 77. Hansen solubility parameters.** **Hansen, C.M.** : CRC Press, 2007, Vol. Second Edition.
- 78. Ammonia as reagent or reaction medium for polymers.** **W. Mormann, H.Jung et D.Spitzer.** : Supercritical Fluids as Solvents and Reaction Media, 2004, Vol. 5.4, p593-616.
- 79. Solution-processed organic transistors based on semiconducting blends.** **J. Smith, R.Hamilton, I.McCulloch, N.Stingelin-Stutzmann, M.Heeney, D.D.C. Bradley and T.D. Anthopoulos.** : Journal of Materials Chemistry, 2010, Vol. 20, p2562-2574.
- 80. Organic Semiconductors/Insulator Polymer Blends for High-Performance Organic Transistors.** **W.H.Park and Y.D.Lee.** : Semiconducting Polymers for Organic Electronic Devices, 2014, Vol. 4, p1057-1073.
- 81. Simulation of Surface-Directed Separation in a Solution-Processed Polymer/PCBM Blend.** **J.J. Michels and E.Moons.** : Macromolecules, 2013, Vol. 21, p8693-8701.
- 82. Visualizing Surface Phase Separation in PS-PMMA Polymer Blends at the nanoscale.** **Dusan, Mrdenovic, Daniel Abbott, Victor Mougel, Weitao Su, Naresh Kumar and Renato Zenobi.** 2022, Vol. 14, p14938-14945.
- 83. A solution concentration dependent transition from self-stratification to lateral phase separation in spin-cast PS-d-PMMA thin films.** **A.D.F. Dumbbar, P.Mokarian-Tabari, A.J. Parnell, S.J. Martin, M.W.A. Skoda and R.A.L. Jones.** : The European Physical Journal, 2010, Vol. 31, p369-375.
- 84. Morphological Evolution with Spin-Cast Ultrathin Polymer Blend Films Clarified by a Freestanding Method.** **H. Zhang and S.Takeoka** : Macromolecules, 2012, Vol. 45, p4315-4321.
- 85. Polymer phase separation on lattice patterned surfaces.** **Huck, P. Andrew et W.T.S.** : Soft Matter, 2007, Vol. 3, p230-237.
- 86. An interfacial instability in a transient wetting layer leads to lateral phase separation in thin spin-cast polymer blend films.** **Jones, S.Y. Heriot and R.A.L.** : Nature materials, 2005, Vol. 4, p782-786.
- 87. InSitu Imaging and height reconstruction of phase separation processes in polymer blends during spin coating.** **S. Ebbens, R. Hodgkinson, A.J. Parnell, A.Dunbar, S.J. Martin, P.D. Topham, N.Clarke and J.R. Howse.** : ACS nano, 2011, Vol. 5, p5124-5131.
- 88. Surface Morphology control of immiscible polymer-blend thin films.** **X. Li, Y. Han and L.An.** Polymer, 2003, Vol. 44, p8155-8165.
- 89. Directed ordering of phase separated domains and dewetting of thin polymer blend films on a topographically patterned substrate.** **N. Bhandaru, A. Karim and R. Mukherjee.** : Soft Matter, 2017, Vol. 13, p4709-4719.
- 90. Effects of Annealing on the Surface Composition and Morphology of PS/PMMA Blend.** **C. Ton-That, A.G. Shard, R. Daley and R.H. Bradley.** : Macromolecules, 2000, Vol. 33, p8453-8459.
- 91. Annealing effects on the surface morphologies of thin PS/PMMA blend films with different thickness.** **X.Lie, Y. Han and L. An.** : Applied Surface Science, 2004, Vol. 230, p115-124.
- 92. Surface-Directed Spinodal Decomposition in Poly[3-hexylthiophene] and C61-Butyric Acid Methyl Ester Blends.** **Y. Vaynzof, D. Kabra, L. Zhao, L.L. Chua, U.Steiner and R.H. Friend.** : ACS Nano, 2010, Vol. 1, p329-336.

- 93. Vertical phase separation in spin-coated films of a low bandgap polyfluorene/PCBM blend-Effects of specific substrate interaction.** C.M. Bjorstrom, S.Nilsson, A. Bernasik, A. Budkowski, M.Andersson, K.O. Magnusson and E. Moons. : Applied Surface Science, 2007, Vol. 253, p3906-3912.
- 94. Surface Directed Phase Separation of Semiconductor Ferroelectric Polymer Blends and their Use in Non-Volatile Memories.** A.Van Breemen, R. Zaba, V. Khikhlovskiy, J. Michels, R. Janssen, M. Kemerink, G. Gelinck. : Advanced Functional Materials, 2014, Vol. 25, p278-286.
- 95. Environmental Control in Electronic Manufacturing.** Morrison, P. W. Van Nostrand Reinhold, 1973, Vol.1.
- 96. Particulate Contamination and Microelectronics Manufacturing: An Introduction.** Cooper, D. W. : Aerosol Science and Technology, 1986, Vol. 3, p287-299.
- 97. Immersion en salle blanche.** A.Aubert. : CEA Leti -<https://www.cea.fr/presse/Pages/actualites-communiques/ntic/immersion-en-salle-blanche.aspx> consulté en mai 2023 , 2021.

## VIII. Annexe

### 1. Les sources de contamination et les moyens mis en place pour limiter leur présence

On dénombre trois sources principales de contamination lors de la fabrication des circuits intégrés : le personnel travaillant dans les installations de production des circuits intégrés, l'atmosphère c'est à dire l'air dans la zone de production et les procédés de fabrication. Différents moyens sont mis en place pour limiter la présence de contaminants au sein de la zone de production de circuits intégrés appelée salle blanche. Mais malgré les moyens mis en place dans les salles blanches, il est impossible d'éliminer complètement la présence de contaminants et donc le risque de contamination des circuits intégrés.

1. **Le personnel** travaillant dans les installations de production des circuits intégrés. La simple présence humaine génère des millions de particules par minute [95]. C'est pourquoi pour accéder à ces installations des combinaisons spéciales sont requises. Elles couvrent pratiquement l'intégralité du corps limitant ainsi la production de contaminants. Les combinaisons utilisées au sein du CEA Leti sont visibles sur la [Figure 30 \(a\)](#).
2. **L'atmosphère** de production des circuits intégrés, c'est à dire l'air dans la zone de production. C'est pourquoi la production de circuits intégrés s'effectue dans ce qu'on appelle des salles blanches. La [Figure 30 \(a\)](#) présente une photographie d'une partie de la salle blanche du CEA Leti. Il s'agit d'un espace clos et isolé de l'extérieur, où tout ce qui y entre est contrôlé pour respecter les seuils de contamination de la salle blanche. Par exemple l'air entrant en salle blanche passe à travers des filtres avec une efficacité de récupération des particules de 0.3 micromètres de diamètre de 99.97% [96]. Un système de recirculation de l'air est également prévu, permettant un renouvellement complet de l'air en 12 secondes. Cela limite le transport des contaminants provenant du personnel à travers la salle blanche. De plus, les plaques ne sont pas en contact direct avec l'air ambiant de la salle blanche. Les plaques de 300mm de diamètre, telles que celles utilisées durant ces travaux sont stockées dans des conteneurs appelés Front Opening Unified Pod (FOUP). L'un de ces FOUPs est photographié en [Figure 30 \(b\)](#). Ces FOUPs peuvent contenir jusqu'à 25 plaques et sont régulièrement nettoyés. Ils isolent les plaques de la contamination particulaire présente dans la salle blanche et permettent la manipulation automatisée des plaques dans la plupart des équipements.



Figure 30 : Photographie de la salle blanche du CEA Leti [97] (a) et d'un FOUP ouvert contenant 25 plaques de silicium (b)

Les FOUPs sont divisés en différentes catégories en fonction du niveau d'avancement dans le processus de fabrication des plaques qu'il contient. Par exemple, des FOUPs sont dédiés

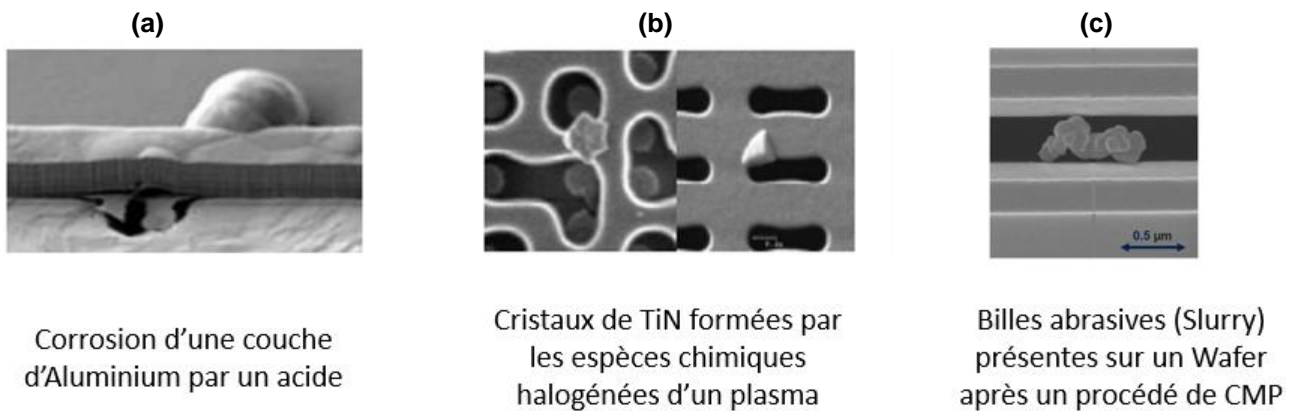


aux premières étapes du processus, avant toute étape de dépôt métallique (étapes FEOL voir [Figure 3](#)). Cela permet de limiter la contamination métallique entre les différentes plaques grâce à l'utilisation de FOUPs spécifiques.

3. **Les procédés de fabrication** des circuits intégrés sont également une source de contamination. Chaque étape de fabrication peut apporter des contaminants directement sur les plaques. Ainsi, les chimies aqueuses utilisées dans certaines étapes peuvent contenir des particules ou des métaux, malgré les filtrations successives effectuées en amont. La nature acide ou basique de certaines solutions utilisées est également un aspect à prendre en compte comme l'illustre la [Figure 31 \(a\)](#).

De manière similaire, les gaz utilisés lors des étapes de dopage, de dépôt ou de gravure peuvent réagir avec les matériaux présents sur la plaque, entraînant une contamination sous forme de cristaux visibles en [Figure 31 \(b\)](#).

Enfin, lors des étapes de Chemical Mechanical planarization (CMP) des particules (billes abrasives) entrent directement en contact avec la surface de la plaque. Certaines billes abrasives peuvent alors rester en surface, comme le montre la [Figure 31 \(c\)](#).



*Figure 31 : Exemple de défauts formés à la suite de procédés de fabrication*

Malgré les moyens mis en place dans les salles blanches, il est donc impossible d'éliminer complètement la présence de contaminants et donc le risque de contamination des circuits intégrés. Les risques de contaminations sont inhérents aux procédés de fabrication, aux opérateurs nécessaires à leur bon déroulement et à l'atmosphère de la salle blanche.





---

# Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

---

## Synopsis

*Ce chapitre est consacré à l'ensemble des moyens mis en œuvre pour étudier ce procédé de nettoyage. Le protocole mis en place au sein de la salle blanche du CEA Leti est détaillé. Puis l'ensemble des matériaux, techniques de caractérisation et protocole de dépôt de particules sont décrits. Ce chapitre facilite la compréhension des parties résultats du manuscrit.*

## Table des matières

<b>I.</b>	<b>Le procédé « Nanolift » au sein du CEA Leti .....</b>	<b>70</b>
1.	L'étalement de la résine .....	70
	A) <i>Les différentes résines utilisées</i> .....	70
	B) <i>Description du protocole d'étalement</i> .....	70
2.	Le retrait de la résine par distribution d'ammoniaque diluée .....	72
3.	Comparaison du protocole mis en place au CEA avec la littérature .....	74
<b>II.</b>	<b>Les substrats et traitements de surface utilisés .....</b>	<b>76</b>
1.	Substrat de silicium .....	76
	A) <i>Traitement de surface du silicium par acide fluorhydrique – silicium hydrophobe</i> .....	76
	B) <i>Passivation du silicium par création d'un oxyde chimique – silicium hydrophile</i> .....	77
2.	Couche mince de Carbonitride de silicium (SiCN) .....	78
3.	Plaques structurées.....	78
<b>III.</b>	<b>Caractérisation de surface des substrats.....</b>	<b>80</b>
1.	Mesure d'Angle de goutte et d'énergie de surface .....	80
	A) <i>Méthode de mesure et modèle utilisé</i> .....	80
	B) <i>Description du protocole</i> .....	81
	C) <i>Exemple des plaques de silicium</i> .....	82
2.	Mesures par spectrométrie photo-électronique à rayon X (XPS) .....	83
	A) <i>Théorie</i> .....	83
	B) <i>Equipement utilisé</i> .....	85
	C) <i>Exemple d'analyse des spectres des substrats de silicium</i> .....	85
<b>IV.</b>	<b>Caractérisation du film de résine .....</b>	<b>87</b>
1.	Mesure de l'épaisseur du film de résine par ellipsométrie .....	87
2.	Caractérisation de la topographie de la surface du film de résine par microscope à force atomique (AFM) .....	88
3.	Caractérisation de la composition chimique du film de résine .....	89
	A) <i>Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) par réflectance totale atténuée (ATR)</i> .....	89
	B) <i>La spectrométrie de masse à ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)</i> .....	90

<b>V. Mesure de la contamination particulaire et méthode de dépôt de particules utilisée.....</b>	<b>92</b>
1. Caractérisation des particules .....	92
A) <i>Spectromètre à diffusion laser</i> .....	92
B) <i>La microscopie électronique à balayage (MEB)</i> .....	93
C) <i>Calcul de l'efficacité de retrait particulaire</i> .....	94
2. Méthode de contamination particulaire intentionnelle des substrats .....	95
A) <i>Protocole de contamination intentionnelle</i> .....	95
B) <i>Particules utilisées</i> .....	96
C) <i>Comparaison avec la littérature</i> .....	98
<b>VI. Conclusion du chapitre.....</b>	<b>99</b>
<b>VII. Références .....</b>	<b>100</b>

## I. Le procédé « Nanolift » au sein du CEA Leti

Le procédé « Nanolift » a pour but de retirer la contamination particulaire des plaques de 300 millimètres de diamètre (référence Chap 1) sur lesquelles il est appliqué. Il est constitué de deux étapes distinctes présentées dans la Figure 1 ci-dessous.

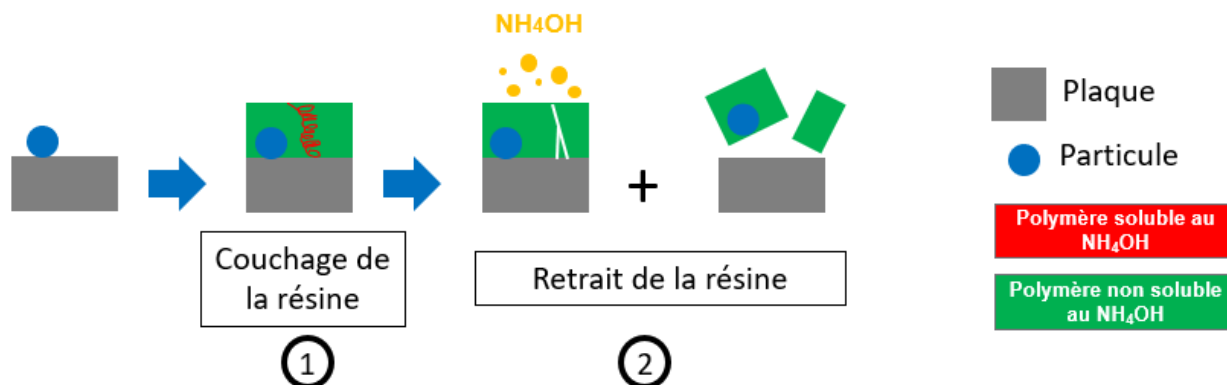


Figure 1 : Schéma illustrant les deux étapes du procédé

La première étape est l'étalement de la résine. Cette résine est un mélange de deux polymères immiscibles. Elle est suivie d'une étape de retrait de cette résine par une injection d'ammoniaque diluée. Le protocole mis en place au sein de la salle blanche du CEA Leti sera détaillé plus loin dans cette section, avant d'être comparé aux protocoles expérimentaux développés dans d'autres salles blanches.

### 1. L'étalement de la résine

#### I.1.A. Les différentes résines utilisées

La solution utilisée pour effectuer l'étalement de la résine sera qualifiée de « solution standard » dans le reste de ce manuscrit. Par extension, les films de résine issus de cette solution seront appelés « films standards ». Cette solution est commercialisée par l'entreprise allemande Merck par volume de 3.785 litres. La fiche de sécurité du produit précise que plus de la moitié de la masse de la solution est constituée de 1-Méthoxypropane-2-ol couramment dénommé PGME : un éther de glycol qui est ici utilisé comme solvant. Il est miscible dans l'eau et a une température d'ébullition de 120°C. Les autres produits présents dans cette solution sont sous le seuil massique de 0.25% : la fiche de sécurité ne permet donc pas d'obtenir des détails sur la composition des deux polymères présents dans cette solution.

Plusieurs solutions dérivées de ce produit standard ont été utilisées au cours de cette thèse. Elles seront nommées par le terme échantillon pour la suite. Ces échantillons fournis par Merck ont des formulations légèrement différentes ce qui a permis de faire varier plusieurs paramètres du film de résine obtenu comme sa composition ou son épaisseur. Un récapitulatif des informations obtenues expérimentalement sur ces échantillons est fourni en chapitre 4 qui traite des résultats obtenus avec ces formulations. Ces solutions échantillons sont livrées dans des flacons de 100mL de volume ce qui a entraîné des différences dans le protocole d'étalement par rapport à la solution standard. Ces protocoles sont présentés dans le paragraphe suivant.

#### I.1.B. Description du protocole d'étalement

L'étalement du film de résine se fait par centrifugation (ou plus couramment spin-coating). Les paramètres détaillés de cette recette sont rassemblés dans le tableau de la Figure 2.



	<i>Dispense de la solution</i>	<i>Rotation de la plaque</i>	<i>Détourage + Rinçage face arrière</i>	<i>Séchage</i>
Temps (s)	4 s	36 s	18 s	11 s
Rotation (tour/min)	0	1000	1000	1500
Accélération (tour/min/s)	/	93	/	17
Décélération (tour/s <sup>2</sup> )	/	/	/	50
Volume dispensé (mL)	2mL	/	/	/
Distance de détourage (mm)	/	/	2mm	/



Figure 2 : Schéma illustrant les trois principales étapes d'étalement de la résine

1. La solution est d'abord dispensée au centre du substrat qui n'est pas encore en rotation.
2. La mise en rotation de la plaque engendre l'étalement de la solution sur l'ensemble de la plaque, puis l'évaporation de la majorité du solvant pour former le film de résine. La vitesse de rotation est par défaut de 1000 tours par minute. Elle peut être modifiée au besoin afin de changer l'épaisseur finale du film de résine. Il s'agit de l'étape la plus longue du procédé, durant 36 secondes.
3. Un détourage par une injection d'Ethyl lactate (PGMEA) à 2 millimètres du bord de plaque constitue l'étape suivante du procédé. Le but de cette étape est de dissoudre la résine en bord de plaque. Durant cette étape, un rinçage à l'eau de la face arrière évite tout retour d'ethyl lactate. Ce détourage communément appelé EBR (Edge Bead Removal) est standard en microélectronique pour les procédés de lithographie. En effet, dans de nombreux équipements de la salle blanche, les plaques sont manipulées par le bord de plaque. La présence de résine en bord de plaque présenterait donc un risque de source de contamination pour ces équipements et pour l'ensemble de la salle blanche.
4. La dernière étape est une augmentation de la vitesse de rotation dans le but de sécher la face arrière de la plaque afin d'éliminer toute trace d'eau suite au rinçage de l'étape précédente.

La différence entre les protocoles d'étalement de la solution standard et des échantillons réside dans l'équipement utilisé ainsi que la méthode de distribution de la solution. Le conditionnement en gallons de la solution standard a permis l'installation d'un étalement entièrement automatisé sur un équipement de lithographie, la piste SOKUDO DUO commercialisée par la société SCREEN présentée en [Figure 3](#).



Figure 3 : Image de la piste de lithographie utilisée au CEA pour l'étalement de la résine

L'automatisation de l'ensemble du procédé permet un étalement rapide, reproductible, et avec une épaisseur uniforme de résine sur l'ensemble de la plaque de 300mm. Mais une distribution automatique d'environ 1mL est effectuée à un intervalle de temps régulier de l'ordre de quelques jours afin de limiter le risque de séchage de la résine dans l'équipement, ce qui ajoute une consommation de solution supplémentaire.

Le volume plus limité des échantillons a donc conduit à utiliser un second équipement de lithographie. Il s'agit d'une piste SOKUDO RF3. Celle-ci offre la possibilité à l'utilisateur d'effectuer lui-même l'injection de la solution sur la plaque. On parle d'étalement manuel. L'étalement reste reproductible à condition que le volume de solution versée soit suffisant (2 ml) et effectué au centre de la plaque. Cela favorise une économie de solution mais rend l'étalement dépendant de l'utilisateur et peut réduire l'uniformité du film de résine sur la plaque voire entraîner des défauts d'étalement, comme illustré par la Figure 4. Cet étalement manuel peut aussi être réalisé avec la solution standard.

Irrégularité  
d'étalement



Résine  
standard

Figure 4 : Photo d'un défaut d'étalement de type comète sur une plaque de silicium 300mm

## 2. Le retrait de la résine par distribution d'ammoniaque diluée

La seconde étape du procédé développé au sein du CEA Leti est le retrait de la résine par un traitement en ammoniaque dilué. Ce traitement est réalisé sur un équipement mono-plaque entièrement automatisé de type SU3100 de la société SCREEN présentée en Figure 5.



Figure 5 : Image de l'équipement de dispense de chimie utilisée au CEA pour le retrait de la résine

Cet équipement est dédié à la réalisation des opérations de nettoyage et de gravure humide pour des plaques de 300 mm de diamètre. Le [Tableau 1](#) liste les principales chimies disponibles sur cet équipement.

Nom de la chimie	Espèces chimiques associées	Principales utilisations
SC1 ou Standard Clean 1	$H_2O + NH_4OH + H_2O_2$	Elimination des particules et oxydation de surface
Acide Fluorhydrique ou HF	$H_2O + HF$	Gravure d'oxyde de silicium
SPM	$H_2SO_4 + H_2O_2$	Elimination de la contamination organique
Eau Ozonée (DIO3)	Eau + Ozone dissout	Oxydation de surface

Tableau 1 : Tableau des principales chimies disponibles sur les équipements SU3100 utilisées pour le retrait de la résine

Cet équipement est notamment utilisé industriellement pour des étapes de retrait particulaire par utilisation d'un spray, photographié en [Figure 6](#).



Figure 6 : Photographie d'un spray sur un équipement SU3100

La séquence de chimie de notre procédé nécessite trois étapes schématisées et détaillées par la [Figure 7](#) ci-contre. Une étape optionnelle (rinçage IPA) peut y être ajoutée. Les différents paramètres de l'étape de dispense d'ammoniaque peuvent être modifiés. Cette séquence a été installée sur deux équipements SU3100 distincts. Utilisés pour le traitement de plaques de niveau de contamination métallique différent, la disponibilité de procédé chimique sur ces deux équipements a permis une flexibilité sur le traitement des véhicules de test.



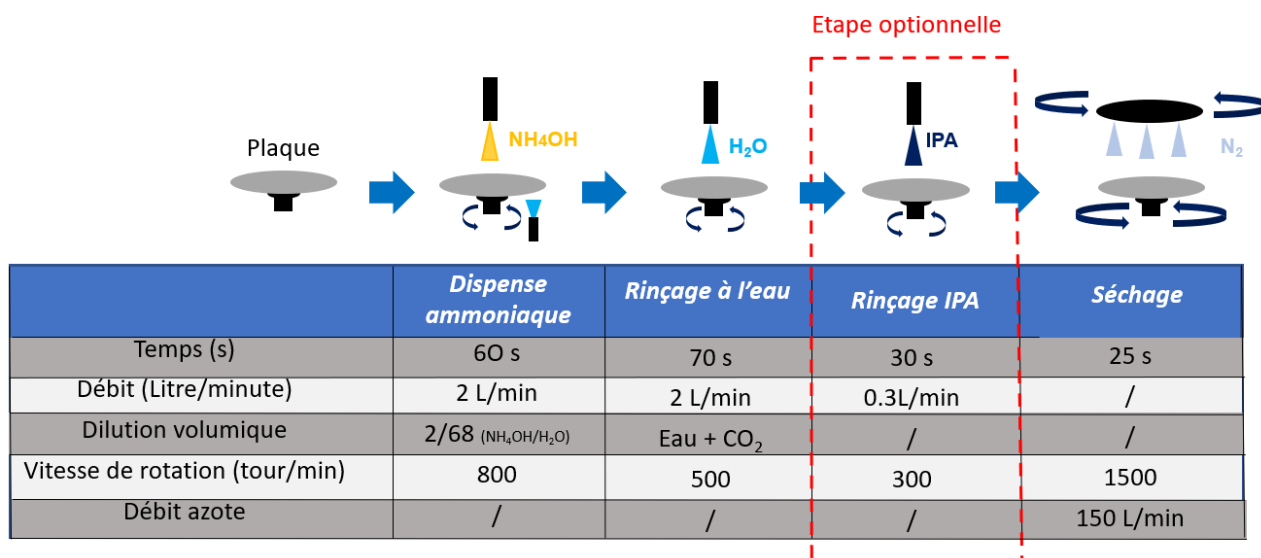


Figure 7 : Schéma illustrant les trois principales étapes de retrait du film de résine

1. La première étape implique une injection d'une solution d'ammoniaque possédant une dilution volumique de deux doses d'ammoniaque pour soixante-huit d'eau. La solution est fraîchement préparée puis directement dispensée à température ambiante au centre de la plaque pendant 60s. La plaque est en rotation et la solution est continuellement fournie, engendrant un renouvellement de cette chimie et son écoulement vers le drain. Par mesure de sécurité, une distribution d'eau en face arrière est présente afin d'éviter la redéposition de résine. Cette distribution d'eau en face arrière est représentée en Figure 7 mais n'apparaîtra plus sur les figures suivantes par soucis de lisibilité.
2. La deuxième étape est un rinçage à l'eau déionisée pour éliminer les espèces chimiques résiduelles à la surface de la plaque. Elle est effectuée avec de l'eau dans laquelle est injecté du CO<sub>2</sub> gazeux afin de limiter la génération de charges produites par les frottements liés à la rotation et au débit d'eau.
3. Le rinçage à l'alcool isopropylique dissout les éventuels résidus de résine restant en face avant de la plaque. Cette étape est donc nécessaire pour éviter tout risque de contamination, mais néanmoins peut masquer des phénomènes essentiels à la compréhension des mécanismes mis en jeu. C'est pourquoi, hormis pour les évaluations plus « industrielles » du procédé, elle ne sera pas utilisée dans les tests destinés à la compréhension du procédé.
4. L'étape finale est une étape de séchage pour retirer le film d'eau présent sur la plaque afin d'éviter l'évaporation naturelle qui entraînerait la présence résiduelle des impuretés initialement présentes dans l'eau. Le séchage est effectué par une rotation à forte vitesse de la plaque sous flux d'azote. Une pièce mobile verticalement appelée « shield-plate » est utilisée pour l'injection de ce flux d'azote sur l'intégralité de la plaque. En se positionnant à quelques millimètres de la plaque, elle rend possible une évacuation optimisée de la phase liquide.

### 3. Comparaison du protocole mis en place au CEA avec la littérature

La littérature portant sur la technique du « Nanolift » [1] [2] provient de résultats obtenus à l'institut de recherche inter-universitaire flamand en microélectronique et nanotechnologies (IMEC) situé à Louvain en Belgique. Cet institut travaille en partenariat avec l'entreprise SCREEN sur le procédé. Le protocole qu'ils ont développé est illustré par la Figure 8. Il possède trois différences majeures avec le procédé mis en place au CEA. Ces trois

différences rendent ce procédé plus pertinent du point de vue industriel, mais moins adéquat pour un travail de compréhension.

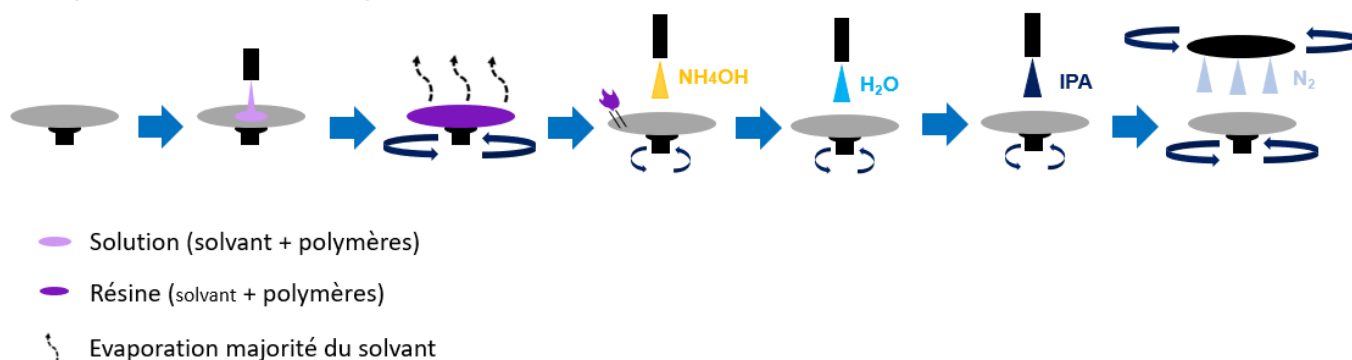


Figure 8 : Schéma illustrant l'intégralité du procédé mis en place à l'IMEC

1. Il s'effectue sur un équipement unique, de type SU3200 (SCREEN), génération d'équipement qui succède aux modèles SU3100 disponibles dans la salle blanche du LETI. L'utilisation d'un unique équipement rend le procédé plus rapide, car sans temps d'attente entre l'étalement et le retrait. Ce temps d'attente pourrait avoir un impact sur l'efficacité du retrait particulière, et être une source de contamination dû à l'évaporation du solvant résiduel dans le film de résine qui n'a pas eu de recuit. Le solvant évaporé est alors présent dans l'atmosphère du FOUP et peut réagir avec les matériaux en présence. Ce point sera étudié en chapitre 4, [sous-section II.6](#) de ce manuscrit. Les équipements SU3100 présents au CEA ne possèdent pas la configuration adéquate pour l'étalement et le retrait de la résine, la mise au point d'un procédé sur deux équipements distincts a donc été rendu nécessaire.
2. Il n'y a pas de détournement de la résine en bord de plaque. Ce qui rend potentiellement possible une efficacité de retrait particulière sur l'ensemble de la surface de la plaque. L'absence de détournement sur la configuration IMEC réduit le temps de procédé. Le détournement n'est pas nécessaire en raison de la distribution d'IPA qui va dissoudre les résidus de résine et sécuriser le bord de plaque.
3. Après le rinçage à l'eau déionisée, de l'alcool isopropylique (IPA) est constamment introduit. La dissolution des potentiels résidus de résine par l'ajout d'un rinçage IPA est sécurisant pour les industriels envisageant d'utiliser ce procédé dans la fabrication de circuits intégrés.

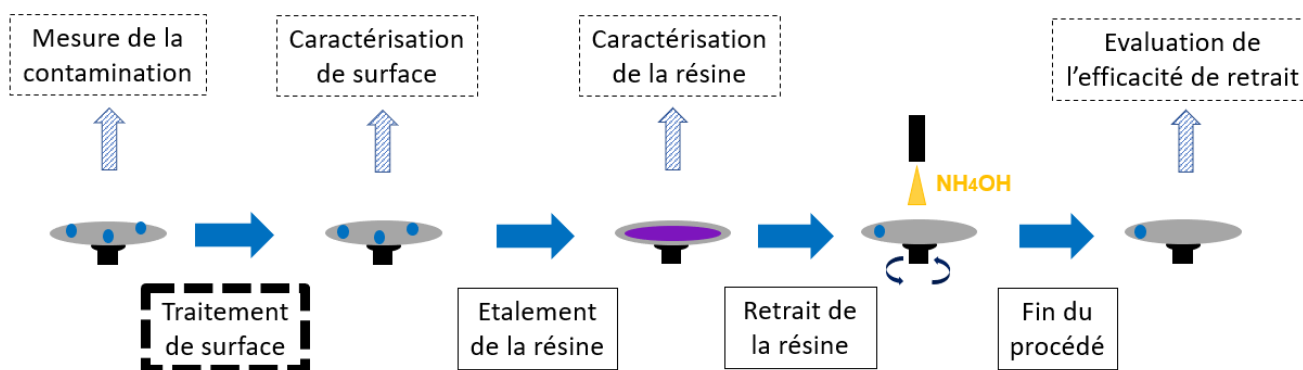
Cette section a présenté les principaux paramètres du procédé ainsi que leur valeur par défaut pour la suite. Le procédé développé au CEA se distingue donc de la littérature par l'utilisation successive de deux équipements distincts :

- Un équipement de lithographie pour l'étalement de la résine (SOKUDO DUO ou SOKUDO RF3)
- Un équipement de chimie humide pour le retrait du film par dispense d'ammoniaque dilué (SU 3100)

Rendue nécessaire par les équipements disponibles au LETI, cette configuration a cependant permis l'obtention d'un procédé flexible et adéquat à la compréhension des mécanismes mis en jeu. Il reste à valider expérimentalement l'efficacité de retrait

## II. Les substrats et traitements de surface utilisés

Les prochaines sections de ce chapitre vont présenter les étapes et équipements qui ont été nécessaires à la compréhension des phénomènes mis en jeu lors de ce procédé. La figure suivante schématise l'ensemble de ces étapes, on retrouve l'étalement et le retrait du film de résine explicité en section précédente.



Dans cette section, les trois principaux types de plaques 300mm utilisés pour cette étude sont présentés en fournissant trois informations :

1. Les matériaux présents sur la plaque, notamment ceux présents en face avant.
2. L'état de surface de la plaque : celui-ci peut en effet être influencé par le temps d'attente avant l'application du procédé. Un traitement de surface chimique préalablement à l'étalement de la résine est une solution pour moduler les liaisons chimiques en surface des plaques tests.
3. La présence de motifs sur la plaque, ainsi que leur dimension et densité. On parle de plaque structurée si des motifs sont présents, de surface plane dans le cas contraire.

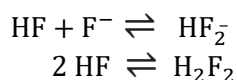
### 1. Substrat de silicium

Les plaques de silicium planes sont le substrat de base en microélectronique. Les disques de silicium de 300mm utilisés ont une orientation cristalline (110) et une épaisseur comprise entre 755 et 795 micromètres. A leur livraison, l'état de surface des plaques de silicium est inconnu en raison de leur stockage dans des containers et leur exposition éventuelle à l'air pendant un temps inconnu. Un traitement de surface chimique est donc nécessaire avant l'utilisation de ces substrats pour avoir une surface qui ne dépend pas du temps d'attente de chaque plaque avant procédé. Ces traitements sont effectués au maximum un jour avant l'utilisation des plaques pour la suite du procédé. Deux traitements de surface du silicium ont été utilisés durant cette thèse. Ces traitements ont été effectués sur l'équipement de nettoyage 300 mm SU3100 du CEA LETI.

#### II.1.A. Traitement de surface du silicium par acide fluorhydrique – silicium hydrophobe

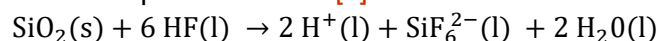
Les solutions à base d'acide fluorhydrique (HF) sont notamment utilisées en microélectronique pour le retrait des oxydes de silicium. L'acide fluorhydrique est un acide faible qui se décompose en espèces réactives F<sup>-</sup>, HF<sub>2</sub><sup>-</sup> et H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> par les équations :





Équation 1 : Décomposition de l'acide fluorhydrique dans l'eau en espèces réactives

Ces solutions engendrent un retrait de l'oxyde natif du silicium présent sur les plaques de silicium. Le mécanisme d'attaque d'une couche d'oxyde de silicium dans une solution de HF est décrit dans la littérature par la réaction [3] :



Équation 2 : Mécanisme d'attaque d'une couche d'oxyde de silicium par une solution d'acide fluorhydrique

Après une exposition de trente secondes dans le mélange HF/HCl/H<sub>2</sub>O avec une dilution volumique de deux doses de HF pour une de HCl et 48 d'eau, la surface de silicium présente une passivation par des liaisons Si-H [4]. La formation de cette passivation de surface est explicitée par la Figure 9.



Figure 9 : Formation de la passivation du silicium par des liaisons Si-H après une distribution de HF

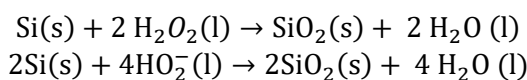
Ces liaisons de surface confèrent à la surface un caractère hydrophobe se traduisant par des mesures en angle de goutte avec l'eau autour de 70°. Ces mesures seront explicitées dans la section suivante. La rugosité RMS mesurée par un microscope à force atomique sur une telle surface est de l'ordre de 0.2nm. Cette passivation de surface est instable dans le temps et évoluera vers la formation d'une nouvelle couche d'oxyde par exposition à l'air.

### II.1.B. Passivation du silicium par création d'un oxyde chimique – silicium hydrophile

Cette passivation de surface du silicium est obtenue par distribution d chimie oxydante formant un oxyde de silicium chimique. Plusieurs chimies peuvent être utilisées dans ce but, comme une chimie Standard Clean 1 SC1, un mélange piranha (SPM) ou de l'eau ozonée (DIO<sub>3</sub>). Ces chimies ont été présentées en Tableau 1. Les oxydes chimiques créés ont des compositions et stœchiométries variables et une épaisseur inférieure au nanomètre [5].

Durant cette thèse une solution de SC1 chauffée à 65°C a été utilisée avec une dilution volumique d'une dose d'ammoniaque, pour deux doses de peroxyde d'hydrogène et 80 doses d'eau. Sa distribution durant 35 secondes crée un oxyde de silicium chimique. Une distribution d'acide fluorhydrique est effectuée préalablement pour retirer l'oxyde natif du silicium selon le mécanisme explicité au paragraphe précédent. La création de cet oxyde de silicium par le SC1 est issue de la compétition entre deux réactions :

1. L'oxydation du silicium par l'un des deux oxydants présents dans le SC1 :le peroxyde d'hydrogène ou les ions HO<sub>2</sub><sup>-</sup> [3].



Équation 3 : Oxydation du silicium par le peroxyde d'hydrogène

2. L'attaque de cet oxyde de silicium par les ions OH<sup>-</sup> de l'ammoniaque, de pH basique.

## 2. Couche mince de Carbonitruure de silicium (SiCN)

Les plaques de silicium présentées dans la section précédente ont aussi été utilisées comme support pour des procédés de dépôt pleine plaque de matériaux. Les plaques sont passivées par un oxyde chimique avant les dépôts.

Les films de carbonitruure de silicium (SiCN) ont constitué la majorité des dépôts. Ils sont déposés par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Ce dépôt est effectué sur des équipements PRODUCER du fabricant Applied Materials. Les précurseurs utilisés sont l'hélium, l'ammoniac et le trymethylsilane, à une température de 350°C. Il s'agit d'un dépôt utilisé industriellement comme barrière de diffusion et couche d'arrêt de procédé de gravure. Ces couches minces de SiCN ne nécessitent industriellement pas de traitement de surface pour leurs applications.

Le dépôt de SiCN possède une épaisseur de 42nm avec une composition estimée par microsonde nucléaire et spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford à 42% d'hydrogène, 20% de carbone, 14% d'azote et 24% de silicium (données issues de précédentes études de ce dépôt). Ces films ont un caractère hydrophobe.

## 3. Plaques structurées

Les plaques de test présentées dans les deux sous-sections précédentes correspondent à des surfaces planes. Certaines de nos études ont utilisé des plaques dites structurées, c'est-à-dire avec présence de motifs intentionnellement créés au cours de la fabrication des circuits intégrés. Ces supports de tests sont intéressants industriellement car ils correspondent à des cas concrets d'intégration où des étapes de décontamination particulière sont nécessaires. Cette sous-section présente un exemple de plaques structurées utilisées. Les motifs présents sur ces plaques correspondent à des grilles de transistors (cf [Figure 1](#) chapitre 1). Parmi les multiples types de motifs présents sur ces plaques, nous retiendrons deux zones pour la suite de nos tests. Ces zones sont répertoriées dans la [Figure 10](#).

1. Les grilles pour imageur SPAD (Single-Photon avalanche diode) sont rectangulaires de base carré, avec des dimensions de 189 nanomètres de hauteur pour une base de 2.5 micromètres de côté. On peut estimer leur densité à 100 grilles par 80 micromètres carré. Ces grilles sont constituées de silicium polycristallin, donc formées de multiples cristaux de formes et de tailles variées. Ces zones servent à la détection des photons. Ce type de diode présente une très grande sensibilité (un photon unique est susceptible d'être détecté) associée à un temps de réponse très court. Ces diodes sont couramment utilisées dans des systèmes de mesure de temps de vol.
2. Les grilles pour SRAM (Static Random Access Memory ou mémoire vive statique) offrent une grande diversité de formes pour une hauteur fixe de 189 nanomètres. Elles sont plus fines que les grilles des pixels. La majorité de ces grilles ont une largeur de 120nm. La densité de grilles est difficile à estimer précisément, mais est bien supérieure à celle des grilles pour Pixel. Ces grilles sont constituées de silicium polycristallin. Les surfaces à proximité de ces grilles sont constituées d'oxyde de silicium (constituant les « Shallow Trench Isolation ») et de silicium monocristallin dopé. Ces zones mémoire correspondent à du stockage d'informations sous forme de bit pour le produit fini. Le terme statique renvoie au fait que contrairement à une mémoire dynamique, l'information contenue dans le bit n'a pas besoin d'être actualisée périodiquement. L'information est stable dans le temps.



3. Sur ces plaques une troisième zone non présentée dans le tableau a été regardée. Il s'agit des chemins de découpes utilisés en fin de fabrication pour la séparation des différents circuits intégrés finis. Ces chemins se caractérisent par une absence de motifs sur une large zone (largeur supérieure à 80 micromètres) et est donc assimilable à du silicium plan. Ils donnent la possibilité de comparer les résultats des tests sur surface structurée à ceux effectués sur du silicium plan.

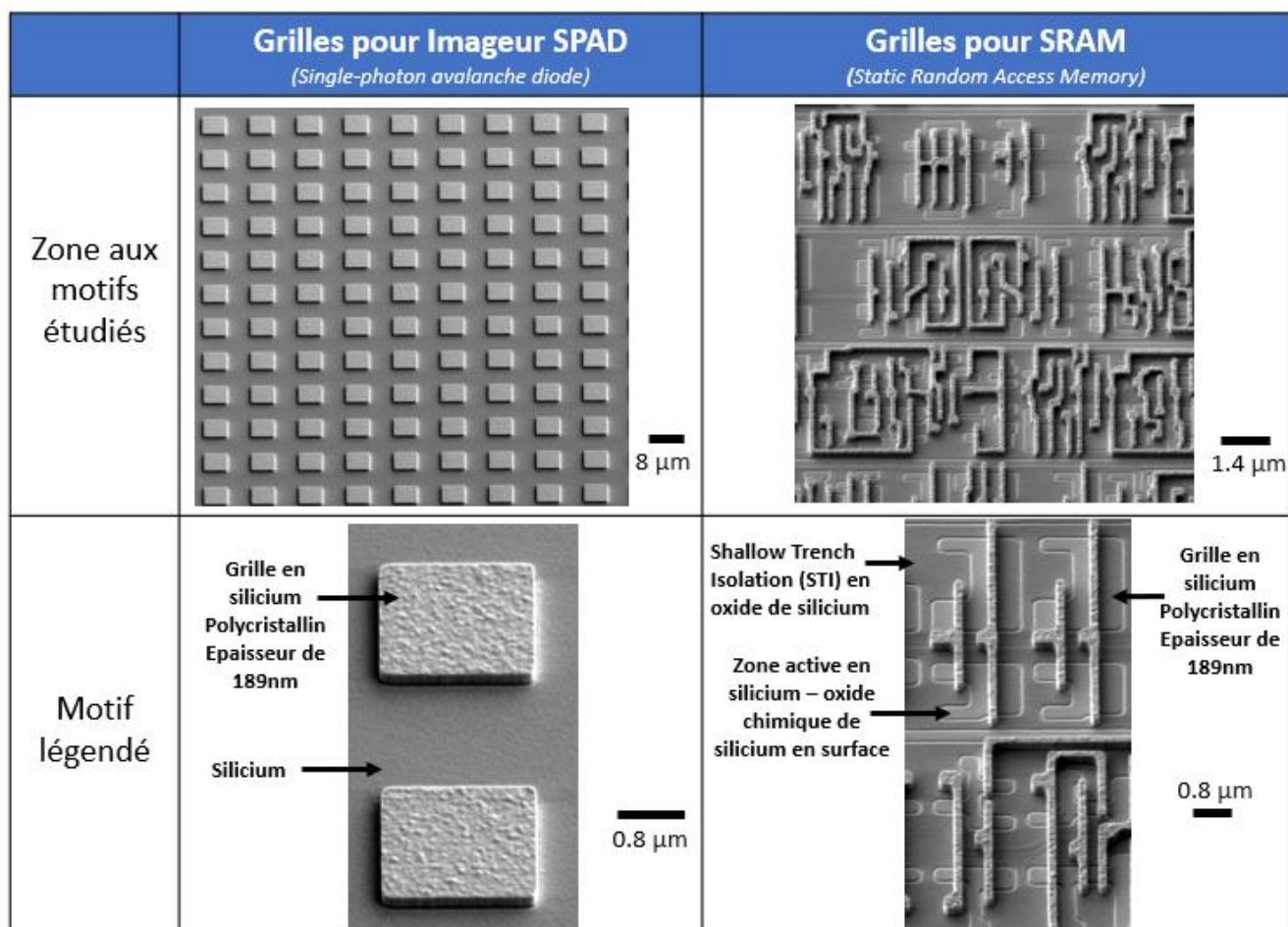


Figure 10 : Images MEB des motifs présents sur les surfaces structurées étudiées

Cette section a présenté les trois principaux types de plaques utilisés par la suite :

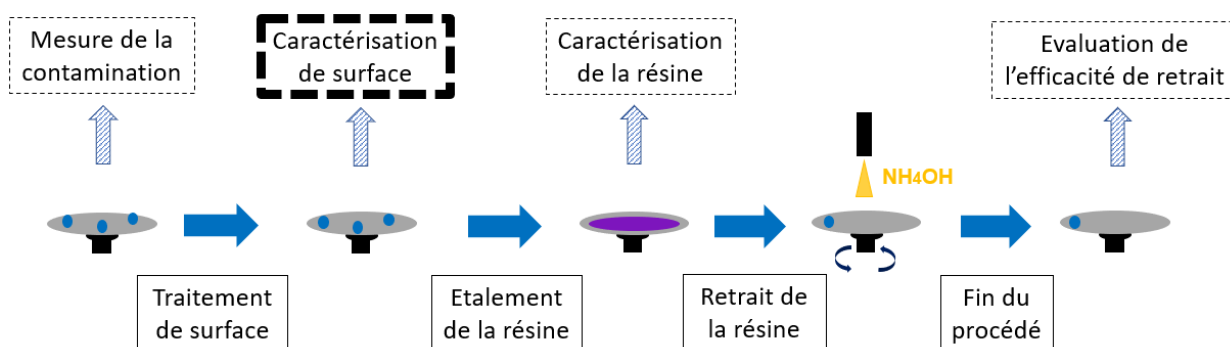
- Les substrats de silicium sans motifs
- Des substrats de silicium sans motifs sur lesquels un dépôt de carbonitride de silicium de 42nm d'épaisseur a été réalisé par PECVD
- Des surfaces structurées par la présence de grille en silicium polycristallin. Les dimensions, la densité ainsi que les matériaux environnant ces grilles sont variables en fonction des zones étudiées.

Cette section a souligné l'importance de la préparation de surface de ces supports de tests. Ils ont tous été réalisés sur des équipements SCREEN-SU3100. Deux préparations de surface ont été décrits, permettant d'obtenir un substrat silicium hydrophile ou hydrophobe.

### III. Caractérisation de surface des substrats

Pour comprendre les interactions entre le substrat et la résine des méthodes de caractérisation de la surface des substrats ont été utilisées. Leur but a notamment été d'acquérir des informations sur les liaisons chimiques en présence et l'état de surface. Ces informations ont ensuite été utilisées pour comprendre l'organisation des films de résine obtenus après étalement.

Cette section porte sur ces méthodes de caractérisation de surface. Les deux préparations de surface du silicium (hydrophile et hydrophobe) serviront d'illustration aux caractérisations présentées.

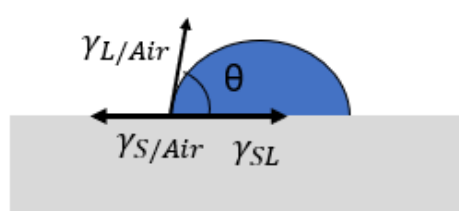


#### 1. Mesure d'Angle de goutte et d'énergie de surface

La mesure d'angle de goutte ou méthode de la goutte posée donne accès à la mesure de l'énergie de surface d'un substrat ou d'un film de résine.

##### III.1.A. Méthode de mesure et modèle utilisé

Cette méthode consiste à déposer une goutte de volume fixé d'un liquide dont la tension de surface liquide est connue puis de mesurer l'angle formé par la goutte avec l'air. En reproduisant cette mesure avec au minimum trois liquides différents on arrive à estimer l'énergie de surface du substrat à partir d'un modèle. Un schéma annoté d'une telle mesure est présenté en [Figure 11](#).



$\gamma_{S/Air}$	L'énergie de surface du solide
$\gamma_{L/Air}$	L'énergie de surface du liquide
$\gamma_{SL}$	L'énergie interfaciale liquide/solide
$\theta$	L'angle de goutte mesurée

Figure 11 : Schéma annoté illustrant les grandeurs utiles à la compréhension de la mesure d'énergie de surface par la méthode de la goutte posée

Les travaux de J.M. Schuster [6] explicitent et évaluent cinq modèles qui permettent d'estimer l'énergie de surface du solide à partir des mesures en angle de goutte. Les principales conclusions sont que les mesures de l'énergie de surface dépendent principalement des liquides utilisés. En utilisant un choix de liquide pertinent les différentes méthodes donnent des résultats similaires. L'incertitude de mesure de l'énergie de surface est alors de l'ordre de  $\pm 5\%$ .

Les différentes mesures présentées dans la suite du manuscrit sont faites en utilisant le modèle de Fowkes. Ce modèle, validé expérimentalement, est utilisé dans les thématiques



de mouillage. Il se base sur l'hypothèse que trois équations fondamentales sont vérifiées pour déterminer l'énergie de surface du solide.

- L'équation de Young Dupré qui relie l'énergie de surface du solide et celle du liquide est vérifiée. En reprenant les annotations de la [Figure 11](#) son expression est :

$$\gamma_{S/Air} = \gamma_{L/Air} \cos \theta + \gamma_{SL}$$

Équation 4 : Equation de Young Dupré reliant l'énergie de surface du solide et celle du liquide déposé

- L'équation de Dupré définissant l'énergie d'adhésion  $I_{SL}$  est valable :

$$I_{SL} = \gamma_{S/Air} + \gamma_{L/Air} - \gamma_{SL}$$

Équation 5 : Equation de Dupré définissant l'énergie d'adhésion

- Elle admet que les énergies de surface sont la somme de deux composantes. Une composante issue d'interactions dispersives (les forces de London) et une composante issue d'interactions polaires (force de Keesom et force de Debye).

$$\gamma = \gamma^P + \gamma^D$$

Équation 6 : Définition des composantes dispersives et polaires d'une énergie de surface

De plus ces composantes sont reliées par l'équation :

$$I_{SL} = 2 \times \left[ \sqrt{\gamma_{L/Air}^D \times \gamma_{S/Air}^D} + \sqrt{\gamma_{L/Air}^P \times \gamma_{S/Air}^P} \right]$$

Équation 7 : Hypothèse du modèle de Fowkes reliant l'énergie d'adhésion aux composantes des énergies de surface du cas d'étude

En combinant ces trois équations, on obtient l'équation de Fowkes reliant l'ensemble des paramètres du problème.

$$\sqrt{\gamma_{L/Air}^D \times \gamma_{S/Air}^D} + \sqrt{\gamma_{L/Air}^P \times \gamma_{S/Air}^P} = \frac{(\gamma_{L/Air}^P + \gamma_{L/Air}^D) \times (\cos \theta + 1)}{2}$$

Équation 8 : Equation de Fowkes utilisée pour le modèle de Fowkes

Pour résoudre cette équation et déterminer  $\gamma_S^P$  et  $\gamma_S^D$ , au minimum deux liquides aux énergies connues sont nécessaires. C'est cette équation qui est utilisée par la suite pour le calcul des énergies de surface à partir des mesures d'angle de goutte.

### III.1.B. Description du protocole

Les mesures ont été faites avec l'équipement DSA100 de la société Kruss. Ce goniomètre permet une distribution et une mesure de trois liquides : l'eau, l'éthylène glycol et le diiodométhane. Un volume d'un microlitre de solution est déposé. Pour chaque liquide, cinq mesures sont faites au minimum afin d'estimer l'imprécision de la mesure. Le logiciel fourni par l'équipement rend possible l'estimation de l'énergie de surface à partir des mesures et d'un choix de modèle, dans notre cas, le modèle de Fowkes. Les composantes polaire et dispersive des liquides utilisés sont données dans le [Tableau 2](#).

Liquide	Tension de surface (mN/m)	Composante polaire (mN/m)	Composante dispersive (mN/m)
Diiodo-methane	50.8	0	50.8
Ethylene glycol	47.7	21.3	26.4
Eau	72.8	51	21.8

Tableau 2 : Composantes polaire et dispersive des liquides utilisés

Les travaux de J.M. Schuster [6] évaluent l'énergie de surface d'une référence en utilisant différentes combinaisons de liquides. La mesure de l'énergie de surface en utilisant

de l'eau, du diiodo méthane et de l'éthylène glycol n'a pas été évalué dans ces travaux, contrairement à la combinaison eau, éthylène glycol et diméthyl sulfoxyde qui est jugée pertinente. Or le diméthyl sulfoxyde a des composantes similaires au diiodo-méthane. On peut donc valider que la combinaison des mesures à l'eau, l'éthylène glycol et le diiodo-méthane qui a été utilisé durant ces travaux est aussi pertinente.

Il existe deux limites à ce protocole :

- Une mesure précise d'un angle de contact inférieur à dix degrés est difficile avec cet équipement. L'utilisation d'une lumière monochromatique afin de faire apparaître des franges d'interférences liées aux sauts de hauteur du liquide rend possible une mesure précise à de tels angles. Cette méthode n'a pas été utilisée.
- L'angle de contact dépend des propriétés locales du matériau. Une variation de la rugosité aura par exemple un impact sur cet angle. Pour y remédier, on peut effectuer une mesure dite dynamique et mesurer deux angles qui n'ont plus cette dépendance aux propriétés locales du matériau. Néanmoins à protocole constant, et en effectuant des mesures de reproductibilité, la mesure par angle statique peut être utilisée et s'avère plus accessible que la mesure dynamique.

### III.1.C. Exemple des plaques de silicium

Le [Tableau 3](#) présente les résultats obtenus sur deux surfaces de silicium sur lesquelles les préparations de surface décrites en II.1 ont été effectuées.

	Silicium + préparation de surface HF-SC1	Silicium + préparation de surface HF/HCl
Angle moyen diiodo méthane	40° (±1°)	17° (±1°)
Angle moyen éthylène glycol	5° (±3°)	29° (±1°)
<b>Angle moyen eau</b>	<b>1° (±1°)</b>	<b>59° (±1°)</b>
Energie de surface $\gamma_s$	73 mN/m (±5%)	57 mN/m (±5%)
Composante dispersive $\gamma_s^D$	40 mN/m (±5%)	48 mN/m (±5%)
Composante polaire $\gamma_s^P$	33.0 mN/m (±5%)	9 mN/m (±5%)

*Tableau 3 : Energie de surface déterminée par mesure d'angle de goutte pour les surfaces planes de silicium préparées par HF et HF-SC1*

Les mesures d'énergie de surface et d'angles de gouttes sont fortement distinctes entre les deux préparations de surface du silicium. Cela est dû aux liaisons de surface différentes dans les deux cas. Comme vu en sous-section II.1, les plaques avec préparation de surface HF-SC1 ont un oxyde de silicium en surface qui présente une majorité de groupements silanol [7]. Les liaisons Si-O sont polarisées en raison de la différence d'électronégativité entre l'atome de l'oxygène et l'atome du silicium. Ceci explique pourquoi l'eau a de fortes interactions avec cette surface polaire, et va chercher à augmenter sa surface de contact en mouillant la surface. Les plaques ayant uniquement eu un traitement avec une chimie HF diluée ont de leur côté des liaisons Si-Si-H. La liaison Si-Si-H n'est pas polaire, l'eau va donc minimiser sa surface de contact avec la surface en formant une goutte.

Les valeurs des composantes polaire et dispersive d'une énergie de surface d'un solide sont donc utiles pour la compréhension des dynamiques de mouillage d'une surface par un mélange de liquides hétérogène par exemple. Les liquides s'organiseront afin de diminuer les différentes énergies d'interfaces mises en jeu. Si on considère le système d'une goutte posée sur un matériau, le système cherchera à diminuer ces énergies d'interfaces avec pour conséquence le mouillage ou non de l'eau dépendant de la nature des liaisons de surface du matériau.

Une mesure d'angle de goutte après un traitement de surface peut témoigner d'une modification de l'état de surface. Néanmoins, il est nécessaire d'avoir recours à d'autres techniques de caractérisation afin de comprendre les modifications des liaisons de surface. Les mesures par spectrométrie photo-électronique à rayon X ont été utilisées dans ce but.

## 2. Mesures par spectrométrie photo-électronique à rayon X (XPS)

La spectrométrie photo-électronique à rayon X (XPS) est une technique de caractérisation courante en science des matériaux. Elle permet d'obtenir des informations qualitatives et semi-quantitatives de la surface analysée. Elle donne la possibilité d'identifier précisément la nature chimique des éléments présents à la surface du matériau analysé, et d'estimer leur proportion. La profondeur d'analyse est au maximum de dix nanomètres et la mesure est non destructive.

### III.2.A. Théorie

La mesure XPS repose sur les principes de photoémission et de conservation de l'énergie. Le matériau analysé est irradié par des rayons X monochromatiques d'énergie  $h\nu$  (avec  $h$  la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence en hertz de l'onde électromagnétique associée au photon). L'absorption de ces rayons par les atomes de la surface analysée induit une ionisation de ces atomes par effet photo-électrique avec l'émission d'un photoélectron. Ce trou laissé par cet électron de cœur va être compensé par un électron de valence. Cette relaxation entraîne deux possibilités : l'émission d'un nouveau rayonnement X (on parle de fluorescence X) ou l'émission d'un électron Auger. La fluorescence X n'est pas détectée ici, contrairement aux électrons Auger qui peuvent être analysés et apporter des informations supplémentaires sur l'échantillon.

Le spectromètre mesure les énergies cinétiques de ces photoélectrons, ce qui donne la possibilité de déterminer l'énergie de liaison qu'ils avaient initialement. Les équations suivantes explicitent le lien entre ces deux grandeurs. Elles reprennent les annotations de la Figure 12.

Par conservation de l'énergie, on peut relier l'énergie cinétique de ce photoélectron avec l'énergie du photon incident par la relation :

$$h\nu = E_L + \phi_{ech} + E_C$$

Équation 9 : Principe de conservation de l'énergie appliqué au photoélectron en sortie de l'échantillon

Et l'énergie cinétique du photoélectron est reliée à l'énergie cinétique mesurée par la relation :

$$E_C = (\phi_{spec} - \phi_{ech}) + E_{C\ mes}$$

Équation 10 : Principe de conservation de l'énergie appliqué au photoélectron entrant dans le spectromètre

En combinant ces deux équations, on obtient l'expression de l'énergie de liaison du photoélectron:

$$E_L = h\nu - \phi_{spec} - E_{C\ mes}$$

Équation 11 : Expression de l'énergie de liaison initiale du photoélectron

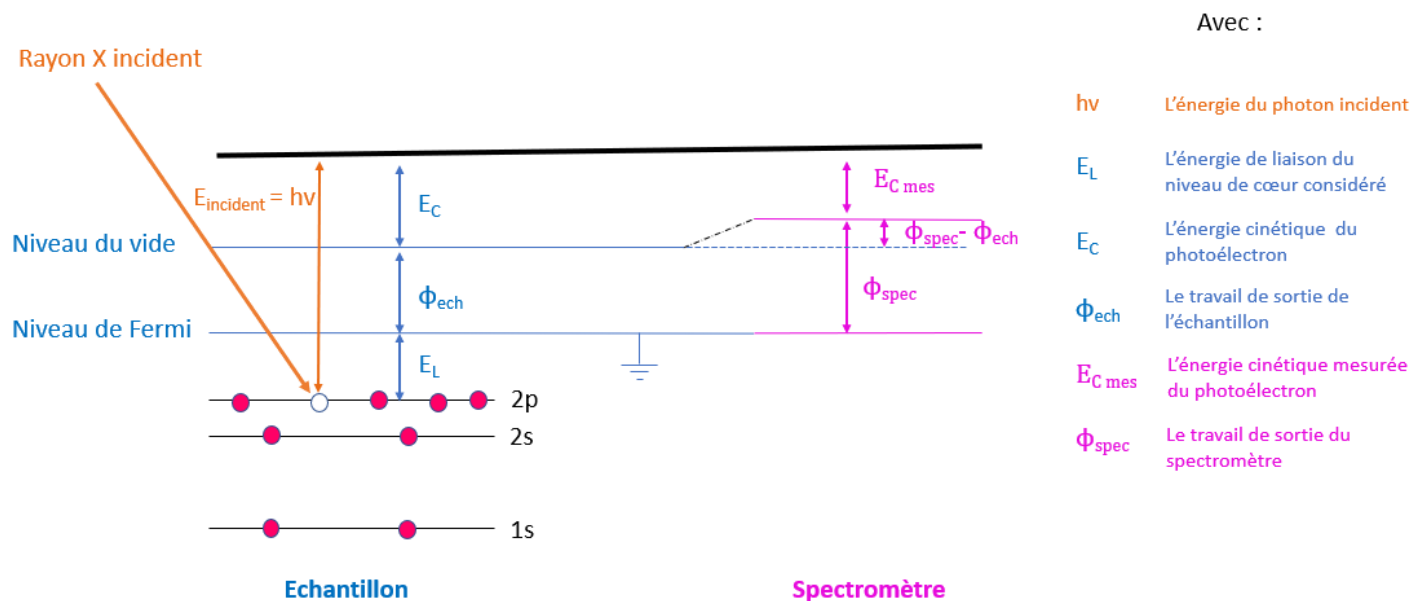


Figure 12 : Schéma annoté illustrant les mesures par XPS

C'est cette expression qui est à la base des mesures XPS. En effet, les valeurs de  $h\nu$  et  $\phi_{spec}$  sont connues. En mesurant l'énergie cinétique du photoélectron, on a donc accès à l'énergie de liaison qu'avait initialement l'électron. Cette énergie de liaison est spécifique au niveau de cœur de l'atome dont est issu l'électron, on parle d'une énergie de liaison théorique.

En comptant le nombre de photoélectrons par énergies déterminées, on obtient des pics d'énergie caractéristiques des éléments présents à la surface de l'échantillon. En identifiant les énergies associées à chaque pic, il est possible de déterminer la nature des atomes présents dans ce matériau. L'intensité des pics est notamment fonction de la concentration atomique et de la probabilité d'ioniser une orbitale (section efficace de photo-ionisation) qui elle-même dépend de l'atome, du niveau de cœur considéré ainsi que de l'énergie des photons incidents. La Figure 13 montre un spectre obtenu sur un dépôt de carbone amorphe : on identifie un pic caractéristique du carbone. L'hélium et l'hydrogène sont deux éléments non détectables par l'XPS car ils possèdent une faible section efficace.

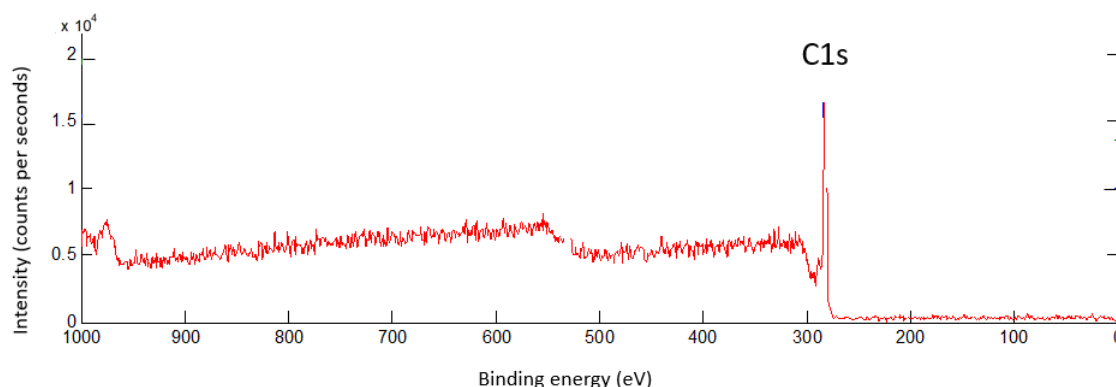


Figure 13 : Spectre XPS obtenu sur un dépôt de carbone amorphe

Il peut exister un écart entre l'énergie des photoélectrons mesurée et l'énergie de liaison théorique. En effet, l'énergie de liaison d'un niveau de cœur diffère de sa valeur théorique lorsque l'atome n'est pas isolé. Plusieurs phénomènes peuvent ici être à l'œuvre :

- Des phénomènes (non détaillés ici) intrinsèques à l'atome lorsqu'il est sujet à une interaction photoélectronique.
- Un phénomène dû aux liaisons chimiques de l'atome, à son environnement. On parle d'un déplacement chimique. Par exemple, dans le cas de l'oxydation d'un atome, la perte

d'électrons entraîne le rapprochement des électrons de cœur vers le noyau. L'énergie de liaison de ces électrons augmente donc. De manière similaire, plus les atomes voisins sont électronégatifs, plus le déplacement chimique de l'énergie de liaison d'un niveau de cœur donné est important.

Donc pour un même atome, le déplacement chimique ne sera pas le même pour des environnements chimiques différents. Plusieurs positions de pic de photoémission pourront ainsi correspondre à un même élément, chacune correspondant à un environnement chimique particulier (ou à différentes orbitales).

La Figure 14 illustre ce phénomène en analysant le spectre XPS d'une couche de carbone amorphe après dépôt. Deux pics caractéristiques du carbone et de l'oxygène sont identifiés et déconvolués en plusieurs contributions correspondant aux différentes liaisons de ces atomes. La convention habituelle est de représenter les énergies de liaisons en ordre décroissant. Cette convention n'est pas respectée pour la Figure 15 et la Figure 16 mais le sera pour le reste du manuscrit.

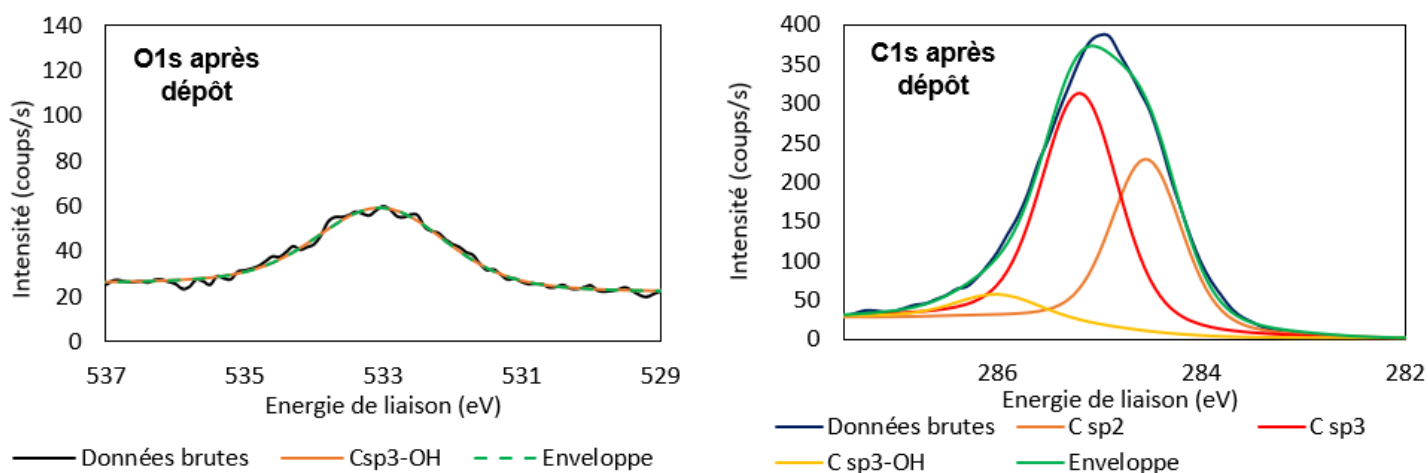


Figure 14 : Déconvolution des spectres C1s et O1s obtenus par analyse XPS d'un film de carbone amorphe

Ainsi, pour l'élément carbone, on retrouve :

- Trois pics distincts, associés à trois environnements de liaison différents : C sp2 (C=C) à  $284.5 \pm 0.1$  eV, C sp3 (C-C) à  $285.1 \pm 0.1$  eV et Csp3-OH à  $285.8 \pm 0.3$  eV.
- Un seul environnement correspondant à l'oxygène : O-C à  $533.2 \pm 0.3$  eV.

### III.2.B. Equipement utilisé

Dans ce manuscrit, les surfaces ont été analysées par un XPS à angle résolu du modèle Thermo Fisher Scientific Theta 300. Cet équipement est installé en salle blanche ce qui facilite la limitation du temps d'attente entre le traitement de surface et l'analyse. Les rayons X sont issus d'une source AL-K $\alpha$  émettant une lumière monochromatique d'énergie 1486eV. La taille du faisceau est de  $400 \mu\text{m}$  et les analyses ont été faites en ultra vide ( $10^{-9}$  mbar). Les photoélectrons sont collectés à un angle de  $45^\circ$  par rapport à la normale de l'échantillon.

### III.2.C. Exemple d'analyse des spectres des substrats de silicium

Ce paragraphe présente les spectres XPS de deux surfaces de silicium sur lesquelles les préparations de surface décrites en II.1 ont été effectuées. Ces résultats proviennent de travaux antérieurs utilisant le même XPS que celui utilisé durant cette thèse.

- Préparation de surface hydrophile du silicium** : La [Figure 15](#) présente le spectre du pic Si2p obtenu par analyse XPS d'une plaque de silicium ayant reçu un traitement de surface HF-SC1. Cinq environnements chimiques du silicium se distinguent ici, l'environnement Si<sup>0+</sup> comprenant les deux orbites de spins possibles 2p<sub>1/2</sub> et 2p<sub>3/2</sub>. On peut notamment souligner la présence du pic d'oxyde de silicium. Il ne s'agit pas de l'unique contribution en raison de la profondeur de mesure, ici de 2.6 nm alors que la couche d'oxyde de silicium a une épaisseur de l'ordre du nanomètre.

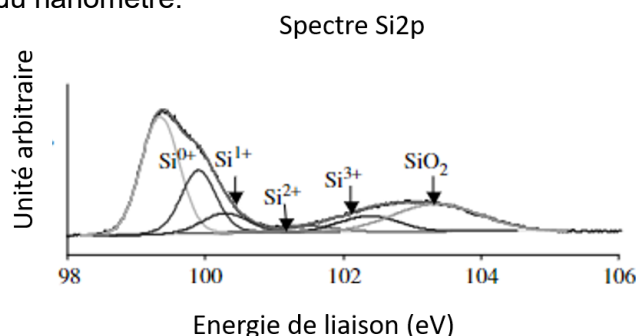


Figure 15 : Spectre Si2p obtenu par analyse XPS d'une plaque de silicium ayant eu une préparation de surface HF-SC1 [7]

- Préparation hydrophobe du silicium** : La [Figure 16](#) présente le pic Si2p d'une surface de silicium avant et après le traitement HF/HCl. On observe sur le spectre Si2p avant traitement, la présence du pic de l'oxyde de silicium (103,5 eV). Ce pic est présent en raison de la couche d'oxyde formée naturellement à la surface de la plaque par réaction avec l'air ambiant. Le spectre, après le traitement HF/HCl, ne montre plus ce pic d'oxyde de silicium : le traitement HF/HCl a donc éliminé l'intégralité de la couche d'oxyde de silicium initialement présente en surface.

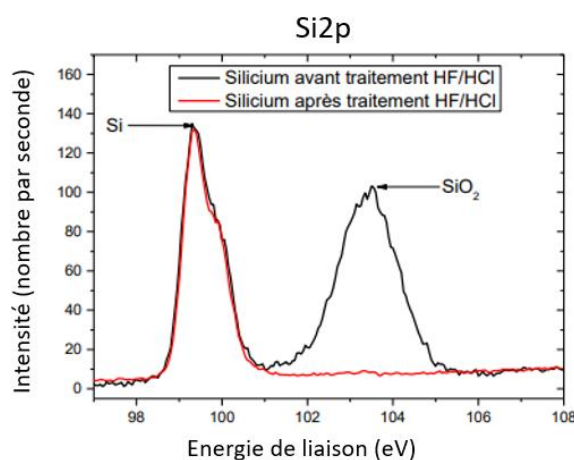


Figure 16 : Spectre Si2p obtenu par analyse XPS d'une plaque de silicium ayant eu une préparation de surface HF-HCl [8]

Cette section a présenté les deux principales techniques de caractérisation de surface utilisées dans ces travaux :

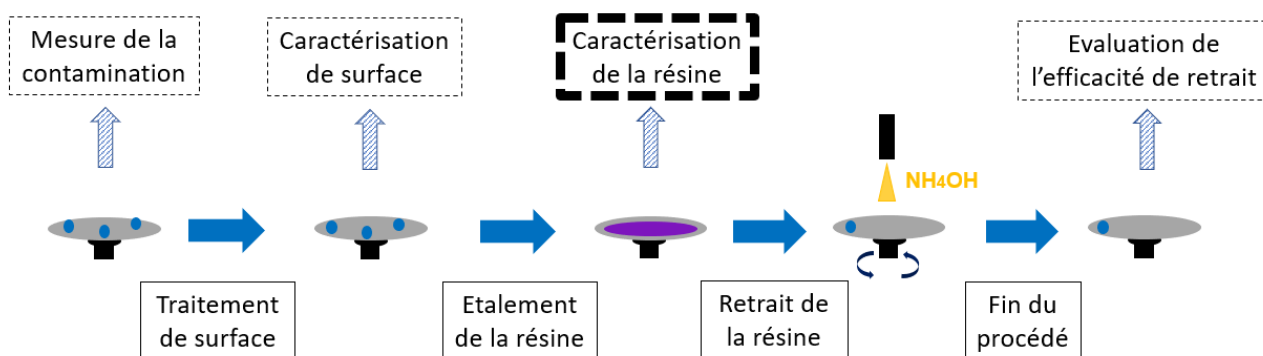
1. La mesure d'énergie de surface par la méthode de la goutte posée
2. La spectrométrie photo électronique à rayon X (XPS).

Les principes physiques sur lesquels se basent ces techniques ont été explicités avant de présenter les protocoles et équipements utilisés. Les substrats de silicium ayant reçu une préparation de surface hydrophile ou hydrophobe ont servi d'illustration concrète à l'utilisation de ces caractérisations.



## IV. Caractérisation du film de résine

Cette section porte sur la caractérisation des différents films de résine. Quatre types de caractérisations des films de résine étalés par centrifugation vont être détaillées dans cette section : l'ellipsométrie, la microscopie à force atomique, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par réflectance totale atténuée et la spectroscopie de masse à ions secondaires.



### 1. Mesure de l'épaisseur du film de résine par ellipsométrie

La caractérisation par ellipsométrie est une mesure non destructive permettant d'obtenir des informations morphologiques et optiques des couches minces étudiées. Cette technique analyse des couches allant de quelques nanomètres d'épaisseur à des couches de plusieurs micromètres. L'ellipsométrie a été utilisée spécifiquement pour obtenir l'épaisseur de nos films de résine.

Cette technique utilise une onde lumineuse polarisée par des filtres. La réflexion et transmission de cette onde sur les interfaces de la couche mince induit des modifications de cette polarisation. L'amplitude et le déphasage de ces différentes ondes couplés avec des modèles théoriques donnent accès à l'épaisseur et à l'indice optique de la couche. Le principe de la mesure par ellipsométrie est illustré en [Figure 17](#).

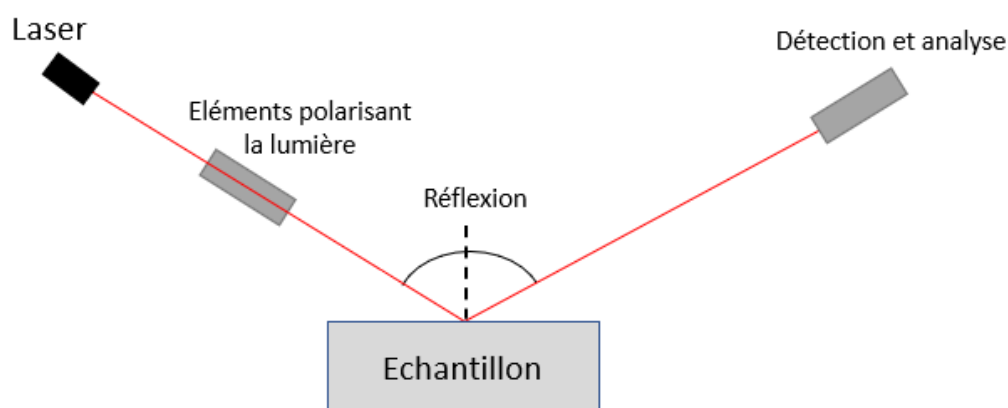


Figure 17 : Schéma illustrant les mesures par ellipsométrie

L'équipement utilisé est un Atlas III+ commercialisé par la société Nanometrics. Il permet des mesures avec un temps d'acquisition très court ce qui donne la possibilité de multiplier les zones de mesures sur la plaque rendant possible une cartographie de l'uniformité du film. La recette utilisée pour caractériser nos films de résine a 49 points d'acquisition à coordonnées fixées. Les mesures sont faites sur un carré de l'ordre de 30  $\mu\text{m}$  par 30  $\mu\text{m}$  avec

un traitement des données expérimentales par un modèle monocouche. L'équipement utilise un faisceau laser He-Ne de longueur d'onde fixée de 633nm. L'indice de réfraction  $n$  est déterminé à chaque point de mesure. Le film issu de la solution standard présente en moyenne un indice de réfraction de 1,61 et une épaisseur de 94nm lorsqu'il est étalé à une vitesse de rotation de 1000 tours par minute. Cinq mesures consécutives ont été réalisées pour obtenir ces valeurs, avec une dispersion de  $\pm 1.8\%$ .

## 2. Caractérisation de la topographie de la surface du film de résine par microscope à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique permet une analyse de la topographie de surface d'un échantillon à l'échelle du nanomètre. Le principe est de venir sonder la surface de l'échantillon avec une pointe de dimension nanométrique. Les interactions répulsives ou attractives entre la pointe et l'échantillon sont analysées pour obtenir une image de la surface de l'échantillon.

La [Figure 18 \(a\)](#) schématise le fonctionnement d'un AFM. La pointe est fixée sur un levier flexible. Lorsque la pointe est à proximité d'une surface, les forces d'interactions entre la pointe et l'échantillon entraînent une déviation du levier. Un faisceau laser étant positionné et réfléchi sur celui-ci, la déflexion du levier entraîne un déplacement du faisceau laser réfléchi. Ce déplacement est ensuite capté par des photodiodes.

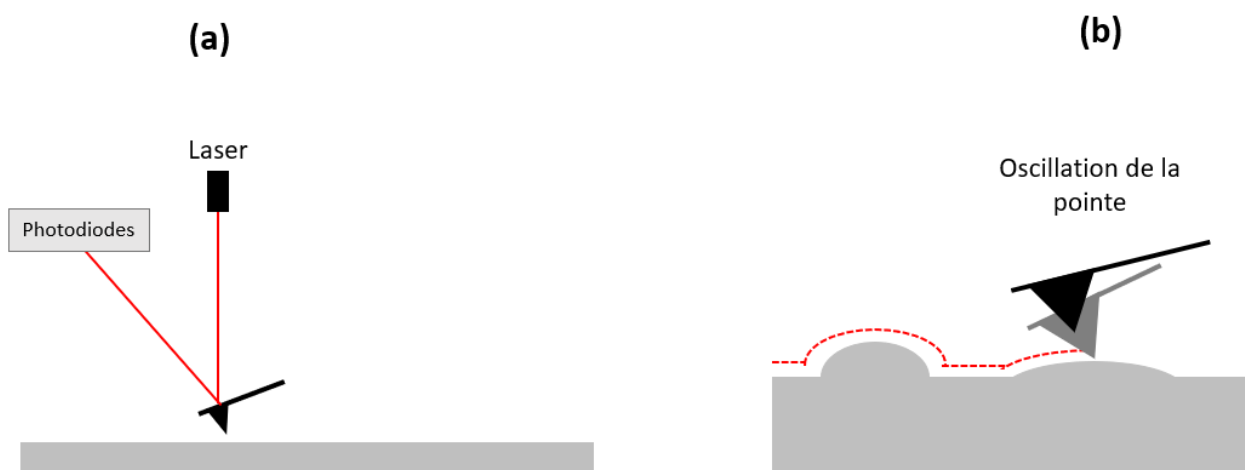


Figure 18 : Schéma du fonctionnement d'un microscope à force atomique (a) et du mode par contact intermittent utilisée dans notre étude

Il existe plusieurs modes de fonctionnement pour un AFM. Le mode tapping ou contact intermittent a été utilisé pour imager la surface de nos résines. Il est illustré par la [Figure 18 \(b\)](#). Il consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence de résonance propre (de l'ordre de 50-100 kHz) avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude d'oscillation décroît. Cette différence d'amplitude fournit des informations sur l'échantillon à analyser comme sa hauteur locale. Un rétrocontrôle est effectué sur l'amplitude d'oscillation afin de poursuivre les mesures en ajustant la hauteur de la pointe.

L'AFM utilisé est un modèle FASTSCAN de la marque BRUKER. Les pointes utilisées pour l'analyse des films de résine sont des FASTCAN-C de BRUKER, possédant une forme pyramidale avec un rayon de courbure de 5 nanomètres.

L'analyse de la composition chimique du film de résine, constitué de deux polymères inconnus, a été réalisée en utilisant d'autres techniques de caractérisation comme la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) par réflectance atténuée (ATR).

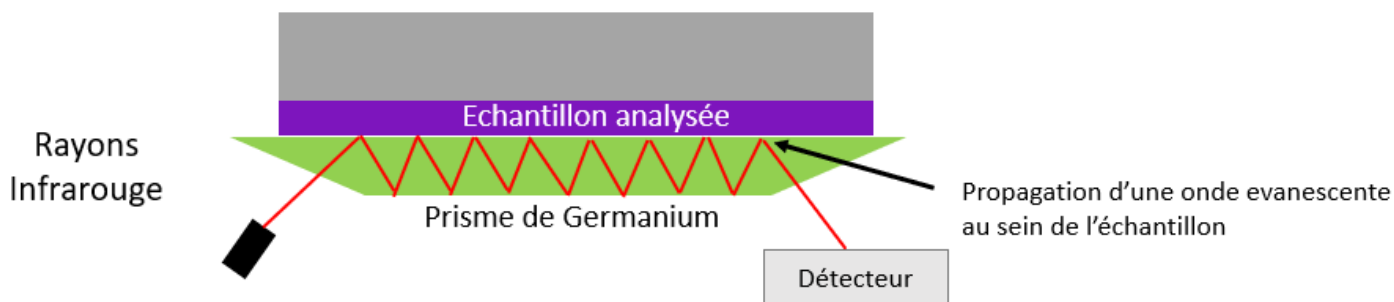
### 3. Caractérisation de la composition chimique du film de résine

#### IV.3.A. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) par réflectance totale atténuée (ATR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) par réflectance atténuée (ATR) est une analyse non destructive permettant la caractérisation des liaisons chimiques présentes dans l'échantillon. Elle consiste à envoyer un rayonnement lumineux infrarouge de longueur d'onde comprise entre 1 et 100 micromètres sur l'échantillon puis de collecter le rayonnement en sortie d'échantillon. C'est l'absorption de ces rayonnements par l'échantillon qui donne la possibilité de déterminer les liaisons chimiques en présence. L'échantillon est sous vide lors de la mesure. Cette technique est adaptée pour l'étude de films minces de quelques dizaines de nanomètre d'épaisseur à plusieurs micromètres.

Le principe de la FTIR repose sur le fait que chaque molécule possède des fréquences de vibrations qui lui sont propres. Lorsqu'une molécule reçoit un rayonnement infrarouge de même fréquence qu'un de ses modes de vibrations il a une probabilité non nulle de l'absorber. Ainsi, lorsqu'une molécule est soumise à de nombreux rayonnement infrarouges, elle va sélectivement absorber les rayonnements qui lui permettent d'augmenter son énergie de vibration.

La réflectance atténuée (ATR) est une méthode de mesure FTIR. Elle est basée sur la réflexion totale des rayonnements infrarouge dans un cristal de germanium, donnant lieu à des réflexions multiples à l'interface entre le germanium et l'échantillon. Lors de la réflexion du faisceau, celui-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon. On parle d'onde évanescente. Cela entraîne une perte d'intensité du signal d'où le terme de réflexion totale atténuée. Les réflexions multiples permettent de maximiser les interactions entre l'échantillon et les rayons infrarouge, comme schématisé en [Figure 19](#).



*Figure 19 : Illustration d'une mesure par réflectance atténuée de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier*

Les données de mesure ont été obtenues en utilisant un équipement Bruker IFS 55 FTIR et un rayonnement infrarouge polarisée P d'angle d'incidence de  $65^\circ$ , permettant une réflexion totale sur le prisme de Germanium.

Les mesures ATR FTIR permettent donc d'obtenir une information sur les liaisons chimiques en présence dans nos films de résine. La spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol a permis d'avoir une idée de cette organisation dans l'épaisseur du film.

### IV.3.B. La spectrométrie de masse à ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

La spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol ToF-SIMS (pour Time of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) est une technique de caractérisation physicochimique localement destructive. Cette technique va creuser l'échantillon analysé, formant un cratère de quelques centaines de micromètres de côté pour analyser et quantifier la composition chimique de couches minces. Elle possède une très forte sensibilité et donne accès à des profils de concentrations des espèces par rapport à leur profondeur au sein de la couche mince. Elle peut donc permettre d'identifier une variation de la composition chimique dans l'épaisseur de la couche mince. L'ensemble des travaux de Alfred Benninghoven ont notamment permis de montrer la pertinence de l'utilisation du ToF-SIMS pour l'analyse de couches de matériaux organiques et leur identification.

L'ensemble des explications du fonctionnement du ToF-SIMS est illustré par la [Figure 20](#).

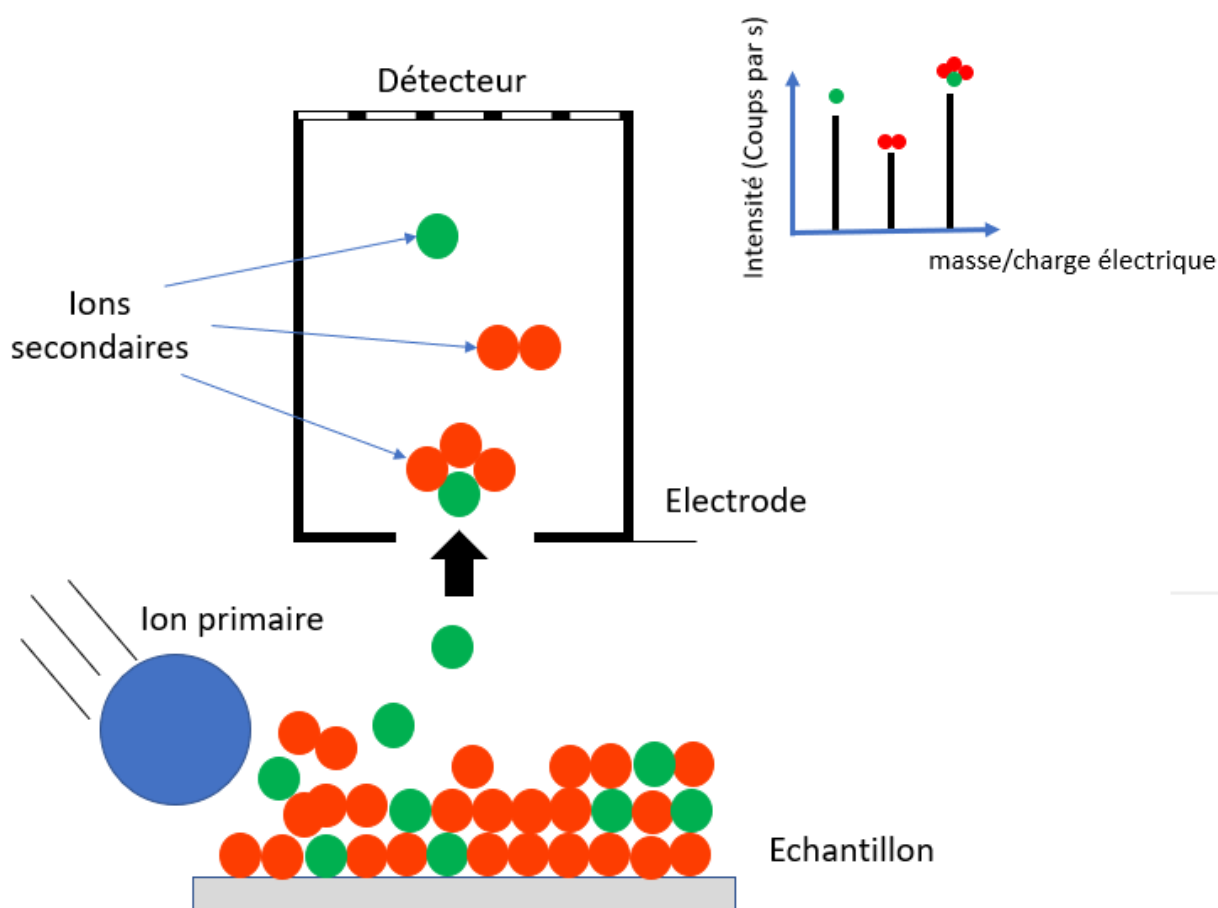


Figure 20 : Schéma illustrant le fonctionnement du ToF-SIMS

Cette technique utilise un faisceau d'analyse, dans le domaine d'énergie de 0,1 à 30 keV, pour bombarder l'échantillon. L'énergie et la quantité de mouvement des ions primaires sont transférées aux atomes du solide par un processus de collisions. Une cascade de collisions se produit alors entre les atomes dans le solide. Certaines de ces collisions rétrodiffusent vers la surface et occasionnent l'émission d'atomes et d'agrégats d'atomes ou des molécules pour les matériaux organiques. Certaines de ces émissions sont sous forme ionisée, on parle d'ions secondaires. Ce sont ces ions qui sont analysés simultanément par un détecteur à temps de vol pour obtenir les informations sur la composition chimique de l'échantillon.

Les ions secondaires sont accélérés par un potentiel électrique fixe en raison de leur charge. Ils sont ensuite dirigés vers une chambre sous ultra vide ( $5 \times 10^{-9}$  mBar) où le champ électrique est nul. Ils sont donc séparés en fonction de leur rapport masse sur charge ( $m/z$ ) avant d'atteindre le détecteur. Le spectre obtenu est un spectre brut en temps de vol puis en rapport masse sur charge. Un abaque permet d'identifier les pics obtenus et de les relier à des ions qui sont donc issus de notre échantillon.

Un faisceau d'abrasion est utilisé à la suite du faisceau d'analyse pour retirer une partie de la matière du film analysé. La succession de cycle abrasion puis analyse permet de suivre l'évolution des ions secondaires à travers l'épaisseur du film. On différencie deux modes d'utilisation du ToF-SIMS en fonction du flux d'ions utilisés comme faisceau d'analyse. On parle de mode statique et de mode dynamique. En mode statique, seulement une partie de la première monocouche est analysée. La densité d'irradiation est faible et les molécules à la surface de l'échantillon sont peu fragmentées. Ainsi, cette technique donne accès à l'information moléculaire. C'est ce mode qui a été utilisé au cours de ces travaux de thèse. En mode dynamique le ToF-SIMS utilise des densités d'irradiation beaucoup plus élevées. La vitesse de pulvérisation est nettement plus importante et la composition de la cible peut être suivie jusqu'à une profondeur de quelques  $\mu\text{m}$ . Cependant l'information moléculaire est détruite.

Le faisceau d'abrasion utilisé est constituée de 7500 clusters d'argon accélérés par une tension de 5kV avec un courant de 0.5nA. Il est utilisé sur une zone carrée de 300  $\mu\text{m}$  par 300  $\mu\text{m}$ . Le faisceau d'analyse est appliqué au centre de cette abrasion sur une zone de 100  $\mu\text{m}$  par 100  $\mu\text{m}$  ce qui évite tout effet de bord. Il est constitué de trois atomes de bismuth accéléré par une tension de 5kV avec un courant de 0.01pA. Un canon de compensation de charge à 20eV a été utilisé pour nos échantillons. Les travaux de thèse de Tanguy Terlier ont notamment étudié les interactions ions-matière lors des analyses par ToF-SIMS sur des matériaux organiques [9]. Les conditions expérimentales utilisées dans notre étude proviennent de ses travaux.

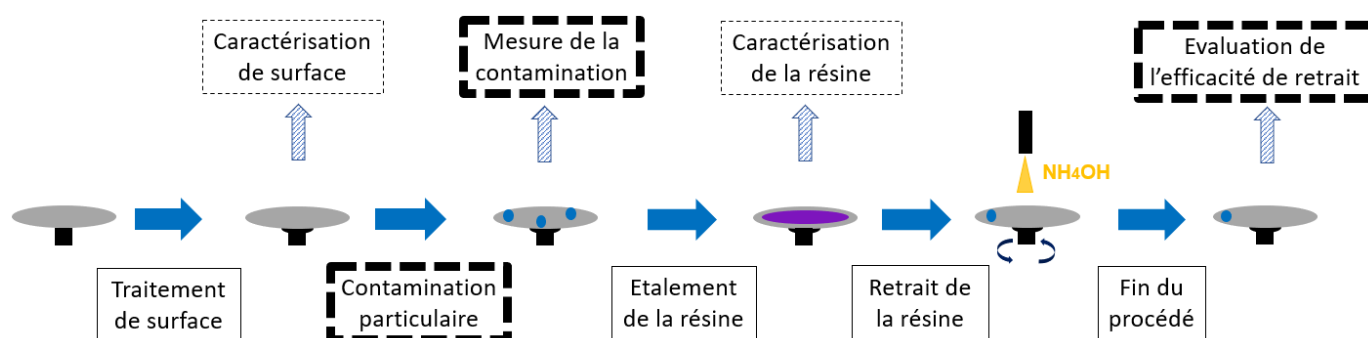
Cette section a présenté les quatre méthodes utilisées pour caractériser les films de résine étalées durant ces travaux.

1. Les mesures par ellipsométrie pour mesurer localement l'épaisseur de résine présente sur nos plaques avec une précision de l'ordre du nanomètre.
2. La caractérisation par microscope à force atomique qui nous fournit des informations sur la topographie de la surface de nos films de résine avec une précision de l'ordre du nanomètre sur une surface de plusieurs micromètres carrés.
3. Les techniques de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par réflectance totale atténuée qui identifient les espèces présente dans l'échantillon.
4. La spectroscopie de masse à ions secondaires qui déterminent des profils de concentrations des espèces par rapport à leur profondeur au sein de la couche mince. Cette mesure est donc complémentaire à l'ATR FTIR.

## V. Mesure de la contamination particulaire et méthode de dépôt de particules utilisée

Le procédé « Nanolift » a pour objectif de retirer les particules présentes à la surface de la plaque de 300mm. Il a donc été nécessaire de développer deux protocoles :

1. Un protocole pour quantifier et caractériser les particules présentes sur nos plaques.
2. Un second protocole afin de contaminer des plaques avec des particules connues. Cela permet de comparer différents procédés de nettoyage ou d'évaluer l'influence de certains paramètres du procédé sur l'efficacité de retrait. Ce protocole est généralement effectué avant ou après le traitement de surface des plaques. Si ce protocole est ajouté après le traitement de surface, le procédé devient alors :



### 1. Caractérisation des particules

#### V.1.A. Spectromètre à diffusion laser

Le spectromètre à diffusion laser SURFSCAN 3 de la société KLA permet de dénombrer les défauts présents sur la surface totale d'une plaque plane. On le nommera SP3 pour la suite du manuscrit. Il fournit la position sur la plaque ainsi qu'une estimation de la taille de chacune des particules détectées. Son principe de fonctionnement est basé sur la diffraction d'un faisceau laser par les défauts, comme l'illustre la [Figure 21 \(a\)](#). Si la plaque possède des motifs, ils seront assimilés à des défauts. C'est pour cela que le SP3 n'est utilisable que sur des plaques planes. Le laser utilisé a une longueur d'onde de 266nm. La plaque est mise en rotation (jusqu'à 4500 tours par minute) pendant que le laser se déplace le long d'un rayon de la plaque. Le laser balaye ainsi en moins de deux minutes l'ensemble de la surface de la plaque comme le montre la [Figure 21 \(b\)](#). Les faisceaux déviés sont collectés et analysés par deux capteurs pour obtenir des informations sur le défaut. Un premier capteur dit « Narrow » récupère le faisceau diffracté de manière perpendiculaire à la surface. Et un second capteur dit « wide » collecte la lumière diffractée avec un angle compris entre 20 et 70° par rapport à la surface.



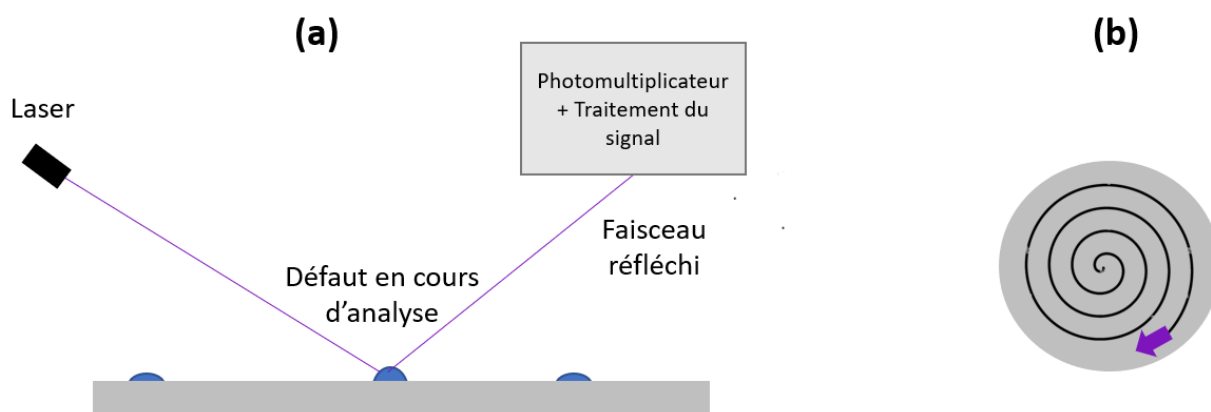


Figure 21 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre à diffusion laser (a) et illustration du déplacement du laser à la surface de la plaque lors de l'analyse (b)

Chaque type de plaque plane analysée nécessite la création d'une recette spécifique sur l'équipement. En effet, les indices de réfraction optique à 266nm des plaques nécessitent d'être connus afin que les faisceaux diffractés soient correctement analysés. Deux recettes ont été développées dans le cadre de ces travaux :

1. Une recette pour les plaques de silicium plan
2. Une recette pour les plaques ayant eu un dépôt de SiCN de 42nm d'épaisseur

Ces recettes analysent les défauts ayant une taille estimée à plus de 40 nanomètres. On se situe ainsi au-dessus de la limite de détection de l'appareil qui est de l'ordre de 30 nanomètres en raison de phénomènes de diffusion. Cette estimation de la taille est basée sur la calibration de l'équipement par des plaques contaminées par des particules sphériques d'oxyde de silicium de diamètre connu. La calibration de l'équipement est faite toutes les deux semaines. L'équipement assimile chaque défaut à une particule d'oxyde de silicium sphérique. La taille indiquée pour ce défaut correspond donc au diamètre d'une particule sphérique d'oxyde engendrant une déviation du laser similaire. Deux cas sont alors possibles, dépendant de l'indice optique de la particule analysée :

1. La particule analysée a un indice optique identique à celui de l'oxyde de silicium : sa taille estimée par le SP3 correspond au diamètre équivalent de la surface de ce défaut.
2. La particule analysée a un indice optique identique différent de celui de l'oxyde de silicium : sa taille estimée par le SP3 présentera un écart avec la réalité. Cet écart peut être estimé uniquement par la connaissance de l'indice optique de ces particules en ayant recourt à l'équation de Rayleigh [10].

L'étude statistique de cinq mesures successives d'une même plaque permet d'évaluer l'incertitude sur la mesure du nombre de défauts faite par l'équipement. L'incertitude en nombre de particule détecté de l'ordre de 0.1%. Ce faible écart type montre la fiabilité de la mesure. Les possibles variations de mesure sur une plaque entre la mesure avant et après son nettoyage ne seront donc pas attribuables à l'équipement.

La microscopie électronique à balayage offre un moyen d'observer directement ces défauts et est donc un moyen de vérifier les informations fournies par le SP3.

### V.1.B. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet l'obtention d'images de la surface analysée avec des résolutions d'ordres de grandeur supérieures à la microscopie optique. Certains MEB donnent la possibilité d'observer une zone de quelques micromètres tout en gardant une bonne résolution, comme le montre l'exemple de la Figure 22. C'est l'utilisation d'électrons de longueur d'onde inférieure aux photons qui offre cette capacité. Un flux

d'électrons est envoyé sur l'échantillon à analyser. Ces électrons sont accélérés afin de rentrer en collision avec l'échantillon, entraînant l'émission d'électrons secondaires ou rétrodiffusés. (cf sous-section III.2). Ces électrons émis par l'échantillon sont collectés et analysés. L'acquisition de l'image se fait en balayant la surface. Néanmoins, l'échantillon observé doit être sous vide pour éviter les interactions des électrons avec les molécules des gazs.

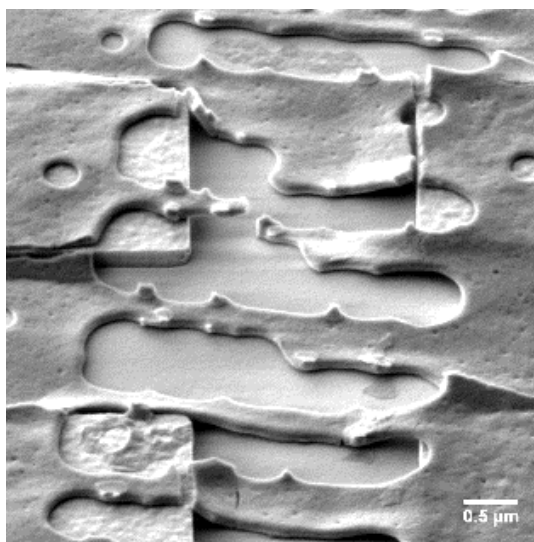


Figure 22 : Image MEB d'un film de résine redéposé sur des grilles de pixel – échelle de mesure de 0.5 µm

Plusieurs microscopes MEB ont été utilisés durant ces travaux. Le modèle SEMVISION G7 de l'équipementier APPLIED MATERIALS a notamment été utilisé pour observer les particules. L'équipement offre la possibilité d'estimer la taille des particules en calculant l'aire de la plus petite ellipse englobant le défaut. La comparaison entre la taille d'une particule estimée par SP3 et par SEM peut aider à confirmer les estimations en taille du SP3. Cet équipement permet l'analyse locale des rayons X émis par fluorescence lors d'interactions électrons-matières, on parle d'analyse par spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (EDX). Cette analyse appliquée à une particule estime sa nature chimique.

### V.1.C. Calcul de l'efficacité de retrait particulaire

Le SP3 et le MEB sont donc des moyens à notre disposition pour observer les particules présentes sur nos plaques. Ils peuvent être utilisés pour calculer l'efficacité de retrait particulaire d'une technique de nettoyage.

Pour des plaques planes comme des plaques de silicium ou de SiCN, l'utilisation du SP3 est privilégiée. Une comparaison du décompte des particules avant et après nettoyage par l'Équation 12 permet d'évaluer ce retrait particulaire exprimé en pourcentage (PRE pour Particles Removal Efficiency).

$$PRE = 100 \times \frac{Ni - Nf}{Ni}$$

Équation 12 : Equation utilisée pour calculer l'efficacité particulaire d'un procédé de nettoyage à partir du nombre de particules avant et après retrait

Avec  $Ni$  le nombre de particules avant retrait et  $Nf$  le nombre de particules détectées après retrait. Les données de taille et de position de chaque particule par le SP3 peuvent être utilisées pour préciser ce calcul. Par exemple, un calcul de la PRE pour les particules de taille comprise entre 40 et 50nm peut être effectué en ne comptabilisant que ce type de particules.

Pour des plaques avec motifs, il n'est pas possible d'utiliser le SP3, le MEB est alors une alternative. Le défaut de cette méthode est qu'on ne peut estimer que localement le retrait particulaire en observant la même zone au MEB avant et après nettoyage, ce qui peut s'avérer complexe en raison du zoom nécessaire à l'observation des particules nanométrique. L'utilisation d'un MEB pour la mesure de l'efficacité particulaire est donc moins précise que celle effectuée avec un SP3 et sera alors une mesure qualitative.

## 2. Méthode de contamination particulaire intentionnelle des substrats

Afin de comparer plusieurs procédés de retrait particulaire distincts, il est utile de posséder des plaques la contamination est identique et connue afin de quantifier l'efficacité de retrait particulaire de chaque procédé. Un protocole pour contaminer intentionnellement des substrats par des particules choisies a été utilisé pour créer ces plaques de test. On parlera pour la suite de contamination intentionnelle.

### V.2.A. Protocole de contamination intentionnelle

La méthode de contamination utilise une solution contenant les particules. Le principe est de distribuer cette solution contaminée sur la plaque. La mise en rotation de la plaque par une centrifugeuse permet de retirer la solution mais des particules resteront à la surface de la plaque et la contamineront. Les mesures décrites dans la [sous-section précédente \(IV.1\)](#) sont ensuite effectuées pour donner le nombre et la forme des particules déposées. Le protocole est décrit par la [Figure 23](#), on parle de contamination par voie humide.

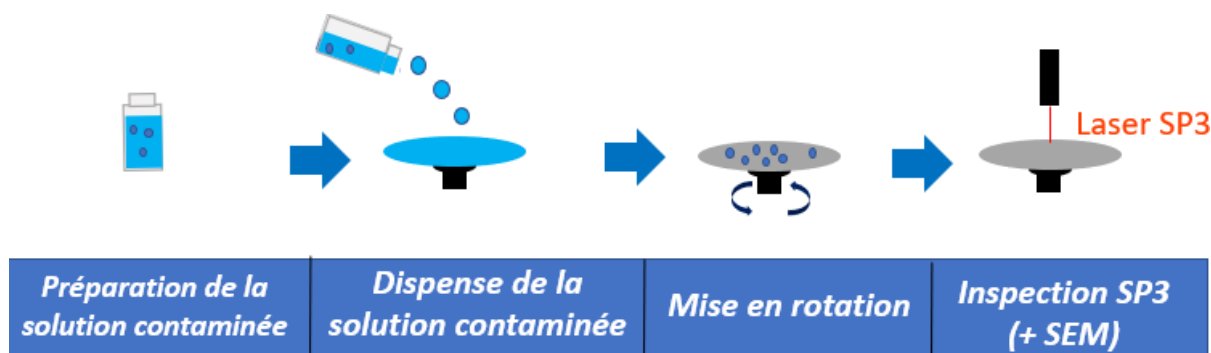


Figure 23 : Schéma illustrant le protocole de contamination intentionnelle utilisé

Le mouillage de la surface par la solution contaminée est essentiel au dépôt des particules par ce protocole. Ainsi, deux cas de figures sont possibles :

1. Pour une plaque mouillée par l'eau – plaque hydrophile - on utilisera l'eau comme solution contenant les particules. C'est par exemple le cas des plaques de silicium hydrophiles en raison de leur préparation de surface.
2. Pour une plaque qui n'est pas mouillée par l'eau – tendance hydrophobe - on utilisera de l'alcool isopropylique (IPA) comme solution contenant les particules. C'est par exemple le cas des plaques de SiCN.

La centrifugeuse utilisée au CEA est le modèle 300A fabriqué par POLOS. Les paramètres de vitesse de rotation, d'accélération et de temps de rotation sont ajustables. Dans notre cas, ces paramètres ont été fixés à 1400 tours par minute, une accélération de 350 tours par  $s^2$  et un temps de rotation de 90 secondes.

En diluant la solution contaminée avec de l'eau déionisée, on réduit le nombre de particules déposés. On peut comme cela fixer l'ordre de grandeur du nombre de particules

déposées en utilisant la mesure réalisée par un SP3 comme l'illustre la [Figure 24](#). Cette méthode de contamination permet une distribution de particules sur la plaque :

- Reproductible : Pour des plaques et une solution contaminée identiques, l'écart entre deux plaques en nombre de particules est inférieur à 8%.
- Uniforme sur l'ensemble de la plaque : la comparaison de la contamination en plusieurs zones distinctes de 10mm<sup>2</sup> d'une même plaque montre une homogénéité de la densité de particules présentes. L'écart type de cette densité de particules au sein d'une même plaque est de 4%.

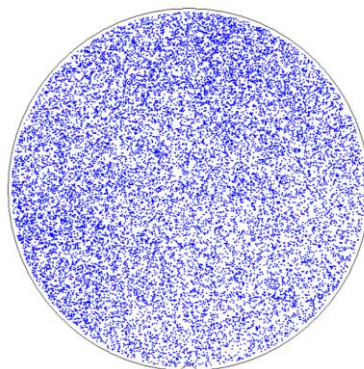


Figure 24 : Mesure SP3 au seuil de 40nm d'une plaque de silicium contaminée intentionnellement avec des particules de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – 19561 défauts ont ici été détectés

Avant utilisation, ces plaques sont stockées dans des FOUP pendant un temps d'attente d'une semaine minimum. Les résultats qui seront présentés par la suite compareront des plaques ayant eu des temps d'attente en FOUP identiques qui seront à chaque fois précisés.

### V.2.B. Particules utilisées

Les particules utilisées pour élaborer la solution contaminée ont été achetées à la société MSP. Elles sont fournies en suspension dans une solution aqueuse. Il est nécessaire de diluer cette solution mère pour atteindre des niveaux de contamination ne saturant pas les mesures faites au SP3. Trois principaux types de particules ont été utilisés durant ces travaux. Des particules sphériques d'oxyde de silicium, des particules de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et des particules d'oxyde de cerium. Des images MEB de ces trois types de particules sont présentées en [Figure 25](#).

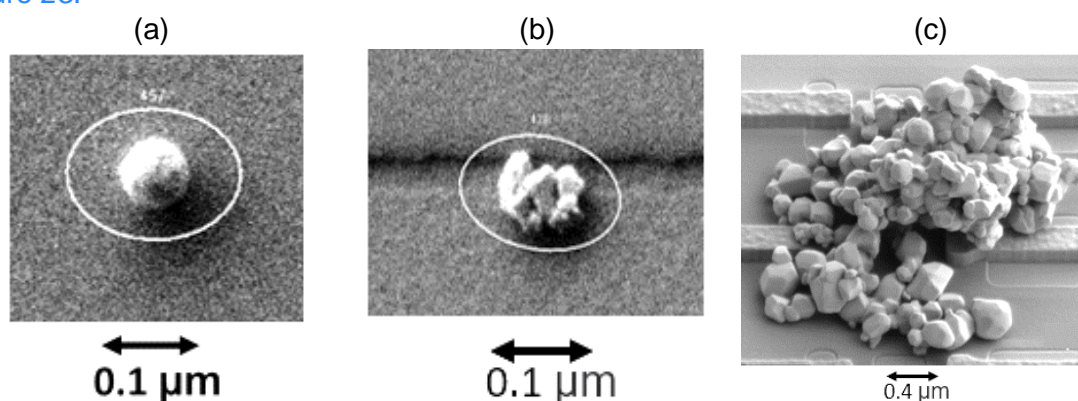


Figure 25 : Images MEB d'une particule sphérique de SiO<sub>2</sub> déposée sur une plaque de silicium (a) , d'un agglomérat de particules de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> déposée sur une plaque de silicium (b), d'un agglomérat de particules d'oxyde de cerium déposée sur une plaque de silicium structurée (c)

Ces trois types de particule vont maintenant être présentés :

1. Les particules de SiO<sub>2</sub> sont sphériques avec un diamètre de 60nm ± 1.7nm. Une de ces particules est présentée par la [Figure 25 \(a\)](#). La répartition en taille obtenue avec le SP3 sur dix plaques de silicium préparées avec un oxyde chimique est donnée en [Figure 26](#).

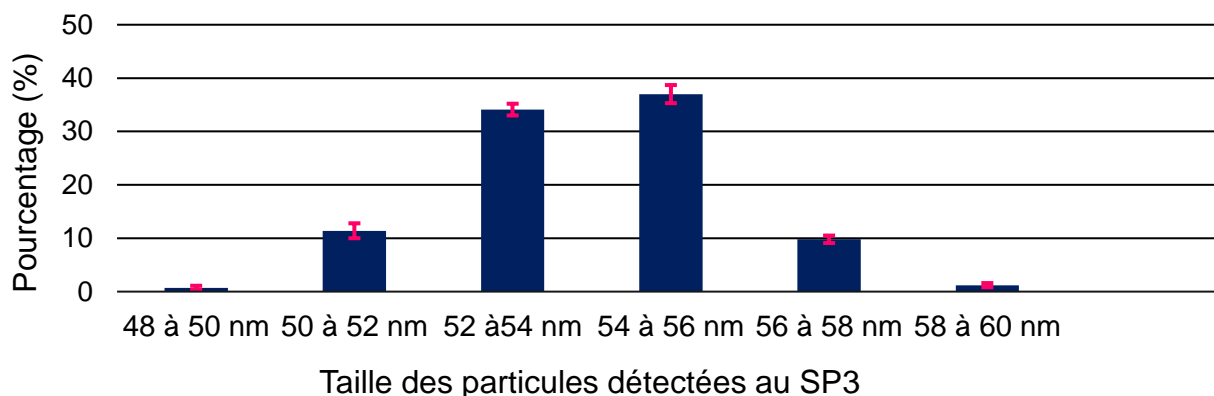


Figure 26 : Répartition de la contamination de sphères de SiO<sub>2</sub> déposées par voie humide sur dix plaques de silicium préparées HF-SC1

Un écart existe au niveau du diamètre des particules annoncées, la taille des particules détectée au SP3 est une Gaussienne centrée sur 54nm. Mais la distribution en taille est bien monodisperse. La taille de défaut détectée au MEB est similaire aux mesures SP3.

Cet écart peut provenir d'une mauvaise calibration du procédé de fabrication de ces particules. Un exemple de protocole de fabrication est donné dans la publication [11]. Les conditions expérimentales vont fixer le diamètre des particules. Une erreur sur l'un de ces paramètres lors de la fabrication expliquerait l'écart constaté. Des écarts plus conséquents sur ce genre de solution ont déjà été constatés par le passé et tendent à valider cette hypothèse.

- Les particules de nitrure Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> possèdent une taille comprise entre 40 et 200nm selon le fournisseur. Ces particules se rapprochent de particules réelles, non sphériques et de forme variable. Les particules peuvent s'agglomérer, comme illustré par la Figure 25 (b), et seront alors identifiées comme une particule unique de taille plus importante par le SP3. La distribution en taille obtenue par SP3 sur 25 plaques de silicium préparées avec un oxyde chimique est fournie en Figure 27.

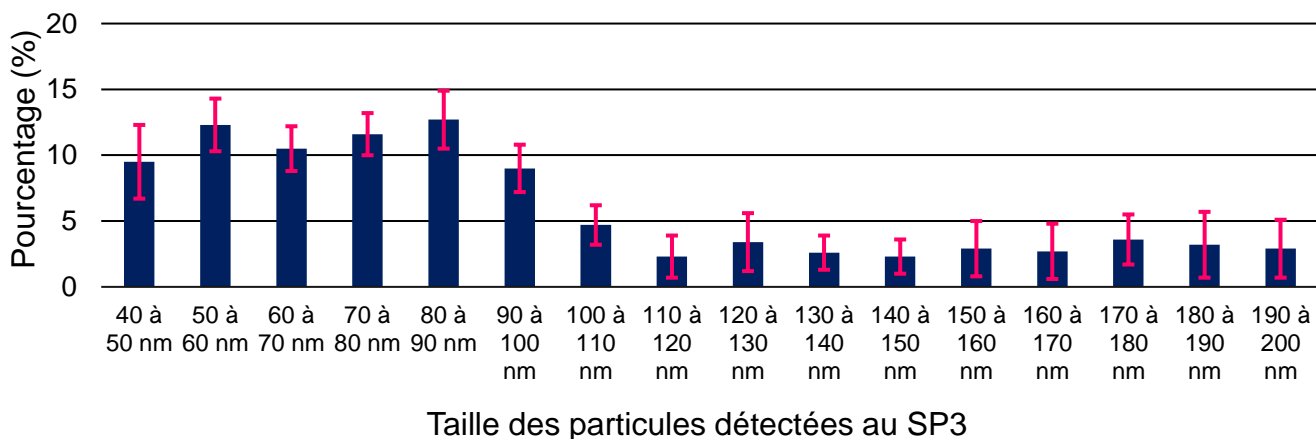


Figure 27 : Répartition de la contamination de sphères de SiO<sub>2</sub> déposées par voie humide sur vingt-cinq plaques de silicium préparées HF-SC1

La majorité des particules de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ont des tailles détectées entre 40 et 100 nanomètres. Des plus petites particules ont possiblement été déposées mais ne sont pas détectées par l'équipement. Les mesures MEB sur une centaine de ces particules de nitrure montrent que cette taille donnée par le SP3 est du bon ordre de grandeur pour correspondre au diamètre équivalent d'une sphère de même surface. Ce faible écart peut s'expliquer par le fait que les indices optiques des particules d'oxyde et de nitrure doivent être proches. L'estimation de la taille des particules par le SP3 est valide.



3. Les particules d'oxyde de Cerium ont été utilisées afin de faire des tests sur des particules de taille micrométrique. En effet, ces particules sont de taille importante (plusieurs centaines de nanomètres) et ont tendance à s'agglomérer formant des amas de plusieurs micromètres comme le montre la [Figure 25 \(c\)](#). Les observations SEM et les mesures SP3 ont permis de valider que les défauts détectés correspondent bien à des amas de particules créant des défauts d'un ou plusieurs micromètres.

Les particules de nitrure représentent un défi pour le retrait particulaire en comparaison des particules d'oxyde en raison de forces d'adhésion plus importantes. Bien que de tailles comparables, la surface de contact des particules de nitrure avec le substrat est plus importante car elles ne sont pas sphériques. De plus, la constante de Hamaker du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est 2.5 fois plus importante que celle du  $\text{SiO}_2$  [12]. La force de van der Waals des particules de nitrure avec le substrat est donc plus importante.

### V.2.C. Comparaison avec la littérature

D'autres types de contamination existent dans la littérature. La principale alternative à la contamination par voie humide est la contamination par aérosols. Elle consiste à atomiser par un flux gazeux les particules et de les diriger vers la plaque. Cette contamination peut se faire localement sur la plaque en dirigeant la buse. La comparaison des méthodes de déposition de particules de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est faite dans le papier [13] et conclut que :

- La contamination par aérosols est plus rapide mais moins homogène en termes de force d'adhésion. A procédé de retrait équivalent, des zones préférentielles de retrait sont visibles pour les plaques contaminées par aérosols.
- Les particules déposées par voie humide sont plus difficiles à retirer. On peut expliquer cela par la présence de la force capillaire, qui joue un rôle important dans l'adhésion comme vu en [section III](#) du chapitre 1. En effet, le procédé par voie humide sur plaque hydrophile utilise de l'eau ce qui laissera une certaine humidité au sein de la plaque. Le temps d'attente d'une semaine minimum entre la contamination et les tests de retrait favorisent la formation des ponts capillaires.

Cette section a présenté les deux méthodes nous permettant de caractériser les particules présentes sur nos plaques.

- Les mesures SP3 sont une mesure fiable du nombre de défauts présents sur notre plaque. La mesure fournit les coordonnées ainsi qu'une estimation de la taille de ce défaut. En effectuant une mesure avant et après nettoyage, le SP3 rend possible l'évaluation de l'efficacité du retrait.
- Les observations MEB sont complémentaires. Les coordonnées des défauts fournies par le SP3 facilitent une observation des particules. Cette observation peut être couplée à des mesures EDX offrant la capacité d'une identification des espèces chimiques de la particule.

Cette section a aussi permis d'explicitier le protocole utilisé pour déposer des particules connues sur nos plaques. La contamination de plaques identiques par ce protocole de contamination permet une comparaison des procédés de nettoyage entre eux. L'énergie d'adhésion des particules déposées rend leur retrait complexe.



## VI. Conclusion du chapitre

Ce chapitre a présenté le procédé « Nanolift » mis en place au sein de la salle blanche du CEA Leti. Son but est de retirer la contamination particulaire d'une plaque par l'intermédiaire du retrait d'un film de résine. Le procédé mis en place se distingue de la littérature par l'utilisation de deux équipements distincts : un premier pour l'étalement de la résine, puis un second permettant le retrait du film par distribution d'ammoniaque diluée.

Plusieurs types de plaques et méthodes de caractérisation ont été utilisés afin de comprendre les différents aspects de ce procédé. Ces caractérisations ont fourni des informations sur les surfaces des plaques, la résine utilisée lors de l'étalement et les particules. Ces différents outils ont été présentés successivement et les principes physiques sur lesquelles ils reposent ont été explicités. Ces caractérisations seront utilisées tout au long du manuscrit.

Le protocole utilisé pour contaminer des plaques par des particules connues a été explicité. L'énergie d'adhésion des particules déposées rend leur retrait complexe. Les plaques ainsi contaminées seront utilisées pour comparer différents procédés de retrait particulaire.

## VII. Références

1. *Scalable Particle Removal for sub-5 nm Nodes*. **Y.Yoshida, K. Akiyama, S. Zhang, D. Ueda, M.Inaba and H.Takahashi**. : Solid State Phenomena, 2021, Vol.314 - p222-227.
2. *Removal of Post Etch Residue on BEOL Low-k with Nanolift*. **Y. Akanishi, Q.Sanchez, T. Le and E.Altamirano**. : Solid State Phenomena, 2021, Vol.314 - p 277-281.
3. *The chemistry of wet cleaning*. **Knotter, D.M.** : Handbook of Cleaning in Semiconductor Manufacturing: Fundamental and Applications, 2011, Chapter 2.
4. *Atomic level termination for passivation and functionalisation of silicon surfaces*. **N.E. Grant, A.I. Pointon, R.Jefferies, D.Hiller, Y.Han, R.Beanland, M.Walker and J.D. Murphy**. : Royal Society of Chemistry, 2020, Vol.12, p17332-17341.
5. *Mécanismes de croissance et caractérisation de films d'oxyde chimique sur faces (100) du silicium monocristallin : applications*. **S.Petitdidier**. : Thèse de doctorat - Université Paris VI, 2002.
6. *Analysis of the Results of Surface Free Energy Measurement of Ti6Al4V by Different Methods*. **J.M.Schuster, C.E.Schezov, M.R.Rosenberger**. : Procedia Materials Science, 2015, Vol. 8, p.732-741.
7. *Study of ultrathin silicon oxide films by FTIR-ATR and ARXPS after wet chemical cleaning processes*. **D. Rouchon, N. Rochat, F. Gustavo, A. Chabli, O.Renault and P. Besson**. : Surface and Interface Analysis, 2002, Vol.34, p.445-450.
8. *GaAs WET and Siconi Cleaning sequences for an Efficient Oxide Removal*. **P.E. Raynal, M. Rebaud, V. Loup, L. Vallier, M. C. Roure, M. Martin, J.P. Barnes and P. Besson**. : ECS Journal of Solide State Science and Technology, 2019, Vol. 2 , p106-111.
9. *Analyse par ToF-SIMS de matériaux organiques pour les applications en électronique organique*. **T. Terlier**. : Thèse de doctorat - Université de Lyon, 2015.
10. *Detection of 30-40-nm particles on bulk-silicon and SOI wafers using deep UV laser scattering*. **A. Okamoto, H. Kuniyasu, and T. Hattori**. : IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, 2006, Vol.19 - p.372-380.
11. *Synthesis and Characterization of SiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Their Efficacy in Chemical Mechanical Polishing Steel Substrate*. **M. J. Kao, F. C. Hsu and D. X. Peng**. : Advances in Materials Science and Engineering, 2014, Vol.2 - p1-8.
12. *Polymer-Based Semiconductor Wafer Cleaning : The Roles of Organic Acid, Processing Solvent, and Polymer Hydrophobicity*. **S.H. Yua, H. Jeon, H. Ko, J.H. Cha, S. Jeon, M. Jae, G.H. Nam, K. Kim, Y. Gil, K. Lee and D.S. Chung**. Chemical Engineering Journal, 2023, Vol.470.
13. *Comparison of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> deposition techniques for use in particle removal experiments*. **P.J. Clews, L.C. Petersen, K.K Christenson and C.A. Matlock**. : document from IMEC conference, 1996.

---

# Chapitre 3 : Etude de l'organisation spatiale et du retrait du film de résine

---

## Synopsis

*Ce chapitre portera sur la compréhension des mécanismes de retrait du film de résine standard par la distribution d'ammoniaque diluée. La modulation de la terminaison des surfaces de silicium permettra d'introduire le lien entre l'organisation des deux polymères au sein du film de résine et la faisabilité du retrait de la résine. On généralisera ces conclusions à l'ensemble des surfaces planes avant d'aborder le cas du retrait du film de résine sur surface texturée.*

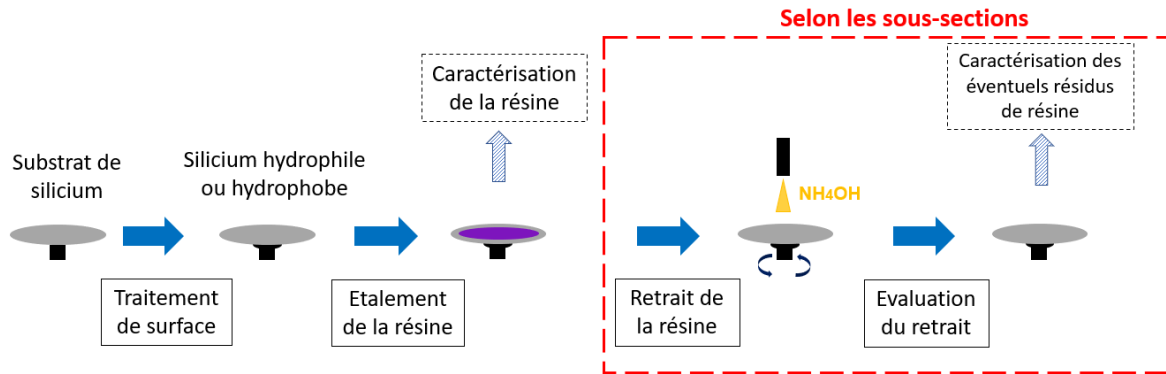
## Table des matières

<b>I. Organisation et retrait du film de résine sur substrat de silicium .....</b>	<b>104</b>
1. Premières caractérisations des films de résine .....	104
A) <i>Caractérisation par AFM</i> .....	104
B) <i>Caractérisation par ToF-SIMS</i> .....	105
C) <i>Caractérisation par ATR-FTIR</i> .....	109
2. Evolution de l'organisation du film de résine avec la distribution d'ammoniaque diluée .....	111
A) <i>Retrait de la résine sur silicium hydrophile</i> .....	111
B) <i>Résine résiduelle sur silicium hydrophobe</i> .....	116
3. Synthèse de l'organisation du film de résine sur silicium et de ses conséquences sur la distribution en ammoniaque diluée.....	118
A) <i>Modèles d'organisation du film de résine sur silicium</i> .....	118
B) <i>Raisons de la dépendance du retrait du film de résine avec l'état de surface du silicium</i> ..	119
<b>II. Généralisation de l'organisation et du retrait du film de résine à l'ensemble des substrats.....</b>	<b>122</b>
1. L'oxydation des films minces de SiCN par la distribution d'eau ozonée .....	122
A) <i>Traitement de surface des films minces de SiCN par la distribution d'eau ozonée</i> .....	122
B) <i>Etude XPS de l'oxydation des films minces de SiCN, de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et de carbone amorphe par distribution d'eau ozonée</i> .....	124
2. Détermination de l'énergie de surface limite pour le retrait du film de résine.....	128
<b>III. Etalement de la résine et distribution d'ammoniaque diluée sur les surfaces structurées .....</b>	<b>131</b>
1. Les tranchées.....	131
A) <i>Description des tranchées</i> .....	131
B) <i>Méthode d'évaluation de la présence de résine</i> .....	132
C) <i>Résultats</i> .....	132
2. Evaluation sur des grilles de transistors .....	133
A) <i>Observations MEB après étalement de la résine standard</i> .....	133
B) <i>Observation MEB après distribution d'ammoniaque diluée</i> .....	134

<b>IV. Conclusion du chapitre.....</b>	<b>137</b>
<b>V. Références.....</b>	<b>138</b>
<b>VI. Annexe .....</b>	<b>140</b>
1. Réflexion acoustique .....	140
2. Faisceau d'ions focalisés et microscope électronique à balayage .....	140

## I. Organisation et retrait du film de résine sur substrat de silicium

Cette section a pour objectif de synthétiser les résultats concernant l'organisation et le retrait du film de résine « standard » étalé sur substrat de silicium. Le film de résine « standard » est le film de résine obtenu avec la solution standard. La comparaison entre les films de résine obtenus sur silicium avec des préparations de surface hydrophile et hydrophobe sera faite au sein de ce chapitre. L'enchaînement des étapes du procédé dans cette section sera le suivant :



### 1. Premières caractérisations des films de résine

Dans cette sous-section la distribution d'ammoniaque n'est pas effectuée, toutes les caractérisations sont donc réalisées après l'étalement de la résine.

#### I.1.A. Caractérisation par AFM

Les premières observations des films de résine effectuées par AFM ont révélé la présence de topographies particulières. Les films de résine possèdent uniformément sur l'ensemble de leur surface des cavités circulaires de diamètres variés, comme illustré par les scans AFM de la [Figure 1](#)

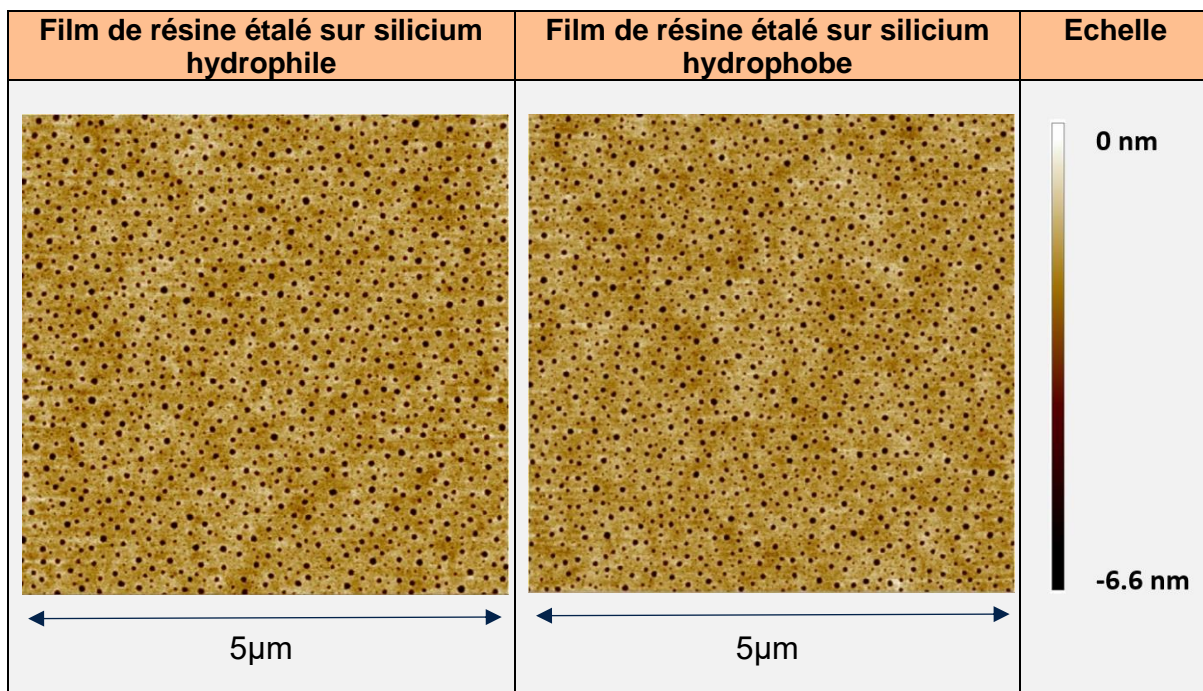


Figure 1.a : Scans AFM de 5 microns par 5 microns du film de résine standard étalé sur silicium hydrophile et silicium hydrophobe



Des observations similaires ont été rapportées dans la littérature relative aux mélanges de deux polymères non miscibles [1] [2] [3] [4]. Cette organisation en cavités témoigne à chaque fois de la présence d'interfaces entre les deux phases en dessous de ces cavités. Une des phases se situe en dessous de la cavité, et peut former des colonnes au sein du film, tandis que la seconde entoure ces cavités. Cette organisation a notamment été observé en Figure 27 et Figure 28 du chapitre 1 et est illustré par la Figure 1.b.

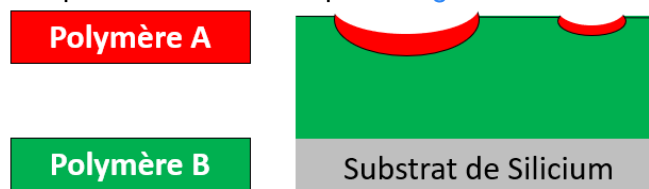


Figure 1.b : Illustration de l'hypothèse de l'organisation des deux polymères faite à partir des cavités observées à l'AFM

Cependant l'AFM seul ne permet pas d'identifier lequel des deux polymères contenus dans notre film de résine se situe dans ces cavités. Comme explicité en sous-section V. 2 du chapitre 1 ces cavités se forment lors de l'étalement du film en raison de l'évaporation rapide du solvant qui réduit la mobilité des polymères et stabilise ces organisations pourtant énergétiquement instables [1].

Le Tableau 1 présente la comparaison de la distribution de surface des cavités observées pour le film de résine « standard » lorsqu'il est étalé sur un substrat de silicium respectivement hydrophile ou hydrophobe. Cette distribution a été obtenue en analysant trois scans d'un micron carré, et ce, pour trois plaques différentes.

Préparation de surface	Part de la surface du film correspondant à des cavités (%)	Surface médiane des cavités ( $\mu\text{m}^2$ )	Surface moyenne des cavités ( $\mu\text{m}^2$ )
Silicium hydrophile	8%	$3^{\text{E}-3}$	$5^{\text{E}-4}$
Silicium hydrophobe	8%	$2^{\text{E}-3}$	$3^{\text{E}-4}$

Tableau 1 : Comparaison de la distribution de surface des cavités entre un film de résine standard étalé sur silicium hydrophile et silicium hydrophobe

Les deux distributions sont similaires. Dans les deux cas, la surface occupée par les cavités est estimée à 8%, et la surface moyenne est de l'ordre de  $10^{-4} \mu\text{m}^2$ . La surface médiane de ces cavités est quant à elle de l'ordre de  $10^{-3} \mu\text{m}^2$ . Les observations réalisées par AFM ne révèlent pas de différence significative dans l'organisation des films de résine étalés sur ces deux surfaces distinctes. Dans les études portant sur les mélanges de polymères immiscibles, des caractérisations chimiques sont souvent utilisées en complément de l'AFM comme les observations par ATR-FTIR et par ToF-SIMS.

### I.1.B. Caractérisation par ToF-SIMS

Les deux polymères utilisés dans cette résine ainsi que les ratios de mélange ne sont pas connus. Par conséquent, les caractérisations chimiques du film de résine ont d'abord visé à identifier des marqueurs caractéristiques de chacun des deux polymères. Cette identification a été réalisée en utilisant les différentes formulations à notre disposition notamment celles où le ratio de mélange était modifié, et en utilisant la propriété de dissolution d'une seule des deux phases dans l'ammoniaque diluée. Les différentes formulations seront détaillées au sein de la section II du chapitre 4 de ce manuscrit.

Lors des caractérisations par ToF-SIMS, des ions secondaires caractéristiques des polymères ont été identifiés. Il s'agit notamment pour le polymère soluble à l'ammoniaque des ions  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CH}_4\text{N}^+$ ,  $\text{N}_2\text{H}_7^+$ ,  $\text{NH}_3^+$ . Plusieurs molécules provenant du polymère non-soluble ont

également été déterminées à partir de ces ions, comme le  $C_4H_{11}NO_3$ . Les profils en profondeur de l'ion  $NH_4^+$  ont été mesurés dans le film de résine standard, dans le cas d'un étalement sur silicium hydrophile et sur silicium hydrophobe. Les résultats sont donnés en [Figure 2](#). Ces spectres sont reproductibles sur l'ensemble de la surface des échantillons étudiés.

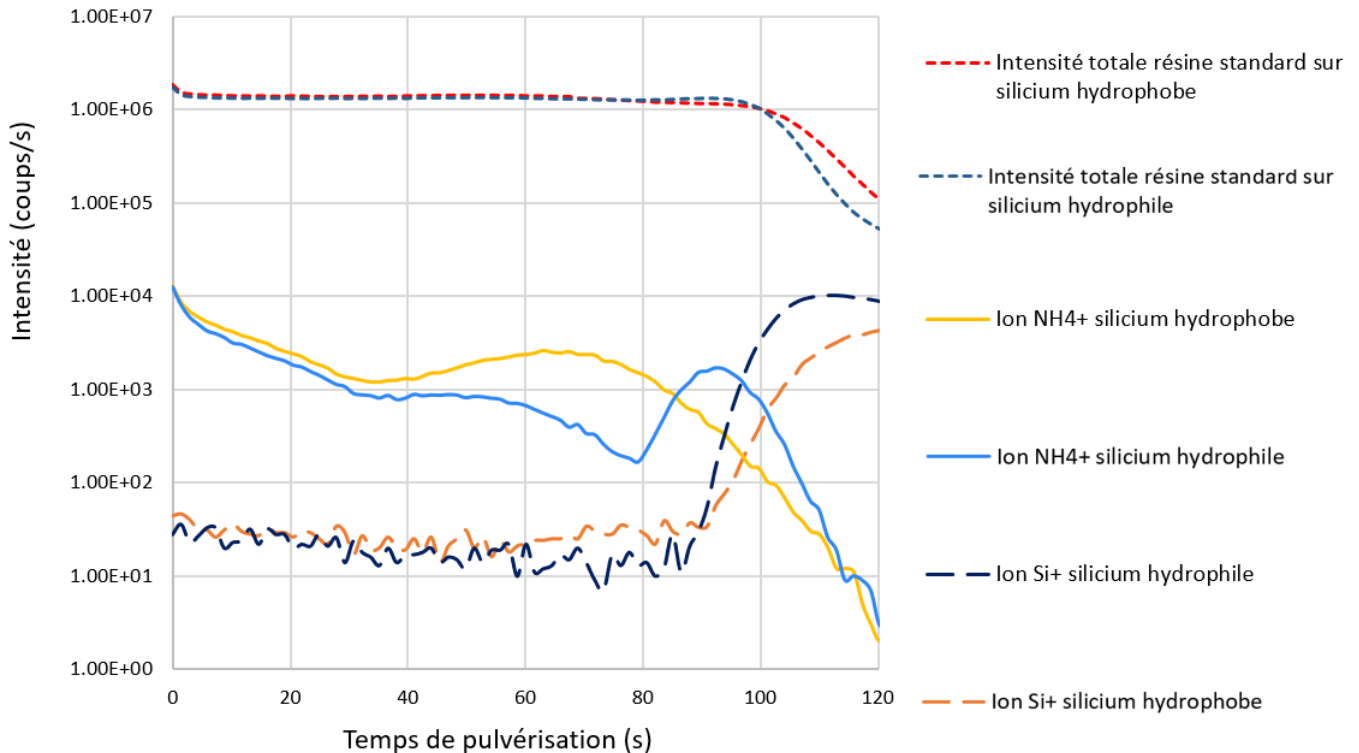


Figure 2 : Profils en profondeur obtenus par ToF-SIMS de l'intensité des ions secondaires  $Si^+$  et  $NH_4^+$  des films standard de résine étalés sur des surfaces de silicium hydrophile et hydrophobe

**Analyse de l'évolution de l'ion  $Si^+$**  : La figure présente l'évolution de l'ion  $Si^+$  afin d'identifier le moment où les cycles d'abrasion atteignent le substrat silicium, marquant la fin de l'analyse du film de résine. Cette transition se traduit par une augmentation rapide de l'intensité des ions  $Si^+$ . Cette information est importante pour comparer les spectres obtenus à partir d'échantillons distincts. Les évolutions de  $Si^+$  sont similaires pour les films de résine sur silicium hydrophobe et hydrophile, notamment le temps de pulvérisation à partir duquel l'intensité augmente significativement. Par conséquent, il est possible de comparer directement l'évolution de l'ion  $NH_4^+$  en fonction du temps de pulvérisation pour les deux types d'échantillons. Il existe néanmoins une différence dans l'allure de l'augmentation de l'intensité de l'ion  $Si^+$ . Une hypothèse pour expliquer cette divergence est que la différence d'état de surface entre ces deux substrats modifie les ions secondaires formés, dont les ions  $Si^+$ , on parle d'un effet de matrice.

A partir de la courbe d'intensité des ions  $Si^+$ , on peut estimer le temps nécessaire à l'abrasion pour atteindre le substrat à environ 110s. L'épaisseur du film a été mesurée par ellipsométrie à 94nm dans les deux cas. En supposant que le taux d'abrasion est constant durant l'analyse en profondeur, on peut estimer sa valeur à  $0.9 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Cette valeur est de l'ordre de grandeur des taux d'abrasion obtenus par Tanguy Terlier dans son analyse des copolymères à blocs de PS :PMMA [5], où il utilisait une énergie d'accélération de 10keV, soit 5keV de plus que celle utilisée ici.

**Analyse de l'évolution de l'ion  $NH_4^+$**  : L'intensité de l'ion  $NH_4^+$  évolue différemment dans les deux cas. On peut distinguer trois intervalles de temps distincts pour comparer ces évolutions. Le [Tableau 2](#) récapitule la comparaison entre ces deux courbes :

Intervalle de temps de pulvérisation	De 0 à 40s	De 40 à 80s	De 80 à 110s
Silicium hydrophile	Diminution exponentielle de l'intensité. Division par 10 en 40s.	La diminution de l'intensité continue et perd un nouvel ordre de grandeur	Multiplication de l'intensité par 10 en 15 secondes avant de diminuer exponentiellement
Silicium hydrophobe	Evolution identique	La tendance s'inverse, légère augmentation de l'intensité	Diminution exponentielle de l'intensité

Tableau 2 : Evolution de l'intensité de l'ion  $\text{NH}_4^+$  avec le temps de pulvérisation pour les films de résine standard étalés sur silicium hydrophile et hydrophobe

La possibilité d'un effet de matrice expliquant ces différentes évolutions peut être écartée car elles apparaissent plusieurs dizaines de secondes avant l'apparition des ions  $\text{Si}^+$  et donc avant l'atteinte de l'interface avec le Silicium par le ToF-SIMS. L'ion  $\text{NH}_4^+$  joue le rôle d'un marqueur du polymère soluble. Les profils en profondeur obtenus par ToF-SIMS révèlent que l'organisation des deux phases dépend de l'état de surface du silicium. Le polymère soluble a tendance à préférentiellement se répartir à l'interface avec le silicium hydrophile, tandis qu'il limite sa surface de contact dans le cas du silicium hydrophobe. Enfin, dans les deux cas, le polymère soluble est présent à l'interface entre la résine et l'air.

**Interprétation :** La dépendance de l'organisation d'un film composé de deux polymères non miscibles en fonction de l'état de surface a déjà été documentée dans la littérature [6] [7] [8]. En adoptant un point de vue thermodynamique à l'adhésion, les interfaces externes du mélange, telles que l'air et le substrat, peuvent être considérées comme des coûts énergétiques pour le film de résine. Or, les deux polymères interagissent différemment avec le substrat utilisé pour l'étalement ainsi qu'avec l'air. Par conséquent, le polymère qui permet de réduire l'énergie du système en se positionnant à l'interface est favorisé [9].

Lors de l'étalement par centrifugation, la majeure partie du solvant est évaporée en quelques dizaines de secondes et les deux phases distinctes se forment alors. La phase qui réduit l'énergie libre du système à une interface donnée se forme préférentiellement à cette interface. Chaque phase à l'interface peut alors croître en absorbant d'autres phases issus du film de résine. On parle d'un phénomène de croissance de l'étalement de mouillage [10]. Cette évolution est rendue possible par la mobilité des polymères au sein du solvant, une mobilité qui diminuera progressivement à mesure que l'évaporation se poursuivra. Dans le cas du polymère soluble au niveau du Silicium, l'évolution de l'ion  $\text{NH}_4^+$  à proximité de l'interface de Silicium apparaît au bout de 80s de ToF-SIMS, soit 30s avant l'atteinte de l'interface de Silicium. En utilisant le taux de pulvérisation précédemment estimé à  $0.9 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ , on peut estimer que la gamme d'épaisseur sur laquelle les polymères ont migré vers l'interface est de l'ordre de 25 à 30nm.

Il est important de noter que le mouillage de la phase à l'interface peut être partiel ou total, c'est-à-dire que la phase présente à l'interface peut former un film continu ou bien des domaines distincts.

**Confrontation avec la théorie :** L'organisation du film de résine est donc influencée par les interactions entre les polymères et l'air, les polymères et le substrat, ainsi que par la mobilité des polymères dans le solvant. Le Tableau 3 présente l'énergie de surface pour les deux polymères présents dans le film de résine déterminée à l'aide de la mesure de l'angle de contact et du modèle de Fowkes. Chacun des deux polymères a pu être isolé de l'autre en utilisant une formulation contenant une concentration plus élevée de polymère soluble par

rapport à la formulation standard, et en utilisant la dissolution d'une des phases à l'ammoniaque.

	Film de polymère soluble à l'ammoniaque	Film de polymère non-soluble à l'ammoniaque
Angle moyen diiodo methane	33° (±1°)	35° (±1°)
Angle moyen ethylene glycol	22° (±1°)	12° (±1°)
<b>Angle moyen eau</b>	<b>11° (±1°)</b>	<b>56° (±1°)</b>
Energie de surface $\gamma_s$	73 mN/m (±5%)	55 mN/m (±5%)
Composante dispersive $\gamma_s^D$	43 mN/m (±5%)	42 mN/m (±5%)
Composante polaire $\gamma_s^P$	30.0 mN/m (±5%)	13 mN/m (±5%)

Tableau 3 : Energie de surface déterminée par mesure d'angle de goutte pour des surfaces planes de polymère soluble et de polymère non soluble

Le polymère soluble à l'ammoniaque possède donc un caractère hydrophile, contrairement au polymère non soluble à l'ammoniaque qui est hydrophobe. Le paramètre d'interaction des interfaces peut être utilisé pour comparer l'affinité de ces deux polymères avec les différentes surfaces de silicium. La surface privilégiée sera celle ayant le paramètre d'interaction le plus faible. Ce paramètre est défini selon la formule suivante pour les interactions polymère/substrat cristallin [8] :

$$\chi_{ij} = \frac{z \times a^2}{z' \times k_B \times T} \times [\gamma_i + \gamma_j - 2 \left( \sqrt{\gamma_i^d \times \gamma_j^d} + \sqrt{\gamma_i^p \times \gamma_j^p} \right)]$$

Équation 1 : Paramètre d'interaction pour les interactions polymère/ substrat cristallin

Avec  $k_B$  la constante de Boltzmann, T la température,  $\gamma^d$  la composante dispersive de l'énergie de surface,  $\gamma^p$  la composante polaire de l'énergie de surface, z le nombre de coordination du réseau, z' le nombre de coordination de la surface et a le paramètre de maille du réseau. On retrouve le terme  $[\gamma_i + \gamma_j - 2 \left( \sqrt{\gamma_i^d \times \gamma_j^d} + \sqrt{\gamma_i^p \times \gamma_j^p} \right)]$  qui correspond à l'énergie d'adhésion entre deux surfaces du modèle de Fowkes explicitée en sous-section III.1 du chapitre 2. Dans le cas d'une interaction entre un polymère et l'air ambiant, ce paramètre d'interaction est proportionnel à l'énergie de surface du polymère. [8]

Ce paramètre d'interaction va être évalué dans le cas des surfaces de silicium hydrophile et hydrophobe pour ces deux polymères. Le silicium cristallin présente une structure en maille de type diamant, c'est-à-dire cubique à faces centrées avec le remplissage d'un site interstitiel tétraédrique sur deux. Une maille de silicium cristallin comprend donc 8 atomes de silicium avec une coordination de 1 pour chaque surface du cube. Le paramètre de maille du silicium cristallin est d'environ 5 angström [11]. Ces valeurs peuvent être utilisées pour le cas du silicium hydrophobe, en revanche le silicium hydrophile a une couche d'oxyde de silicium de type chimique qui est amorphe. Cette couche ne présente donc pas de structure cristalline bien définie. Cependant, il est possible de supposer qu'il subsiste une organisation cristalline qui fait une transition avec le silicium cristallin, étant donné que l'oxyde de silicium est présent sur une épaisseur de l'ordre du nanomètre [12]. Cette hypothèse permet d'estimer que la formule du paramètre d'interaction est applicable dans ce cas. Si cette hypothèse s'avère fautive, on peut considérer que le paramètre d'interaction sera proportionnel à l'énergie d'adhésion des deux interfaces.

En effectuant l'application numérique des paramètres d'interaction pour les différentes interfaces possibles en utilisant les données d'énergies de surface des polymères du Tableau 3, et celles des surfaces de silicium données en Tableau 3, du chapitre 2 on obtient les résultats présentés dans le Tableau 4.

	Polymère soluble à l'ammoniaque	Polymère non-soluble à l'ammoniaque
Silicium hydrophile	0.1	2.2
Silicium hydrophobe	2.3	0.3
Air	$\propto \gamma_{\text{polymère soluble}}$	$\propto \gamma_{\text{polymère non soluble}}$

Tableau 4 : Evaluation des paramètres d'interactions dans le cadre d'une interface entre le silicium hydrophobe ou hydrophile et le polymère soluble à l'ammoniaque ou non soluble à l'ammoniaque

- Dans le cas du silicium hydrophile, c'est le polymère soluble qui possède l'affinité la plus élevée. Lors de l'évaporation du solvant, il aura donc tendance à mouiller la surface afin de réduire l'énergie libre du système. Ce mouillage peut être total ou partiel. Ceci est cohérent avec les observations des profils en profondeurs obtenues par les mesures ToF-SIMS.
- Dans le cas du silicium hydrophobe, il s'agit du polymère non soluble qui est favorisé en raison de son affinité avec le substrat. Il mouillera donc la surface dans ce cas. A nouveau, ce mouillage peut être total ou partiel. Ceci est également cohérent avec les profils en profondeurs obtenues par ToF-SIMS.
- L'interface avec l'air n'est pas influencée par le substrat sur lequel la résine est étalée. D'après le Tableau 4 le polymère soluble possède un paramètre d'interaction avec l'air plus important en raison de son énergie de surface plus élevée. Par conséquent, il aura tendance à mouiller préférentiellement l'interface avec l'air. En se basant sur le modèle de formation des cavités observé pour le mélange PS :PMMA [1] et illustré par la Figure 28 du chapitre 1, on peut émettre l'hypothèse que lors de l'étalement le polymère soluble forme un film uniforme à l'interface avec l'air. L'évaporation rapide du solvant et la formation de gradient de concentration au sein du film entraînent une instabilité du film qui va se déformer puis rompre. A ce stade de l'évaporation du solvant, la mobilité des polymères n'est plus assez importante et le système se stabilise. A l'interface avec l'air le polymère soluble forme alors des domaines sous forme de cavités. On peut donc supposer que les cavités sont des indicateurs de la présence du polymère soluble à l'ammoniaque. Tandis que la phase entourant les cavités est constituée du polymère non soluble à l'ammoniaque.

### I.1.C. Caractérisation par ATR-FTIR

L'analyse ATR FTIR du polymère non soluble a pu être effectuée en utilisant un échantillon ayant reçu une distribution d'ammoniaque. L'analyse du polymère soluble à l'ammoniaque n'a pas pu être obtenue par une mesure directe mais a été calculée par la méthode détaillée en Figure 3. L'idée est de soustraire la contribution du spectre du polymère non-soluble au spectre de la résine standard constituée d'un mélange des deux polymères.

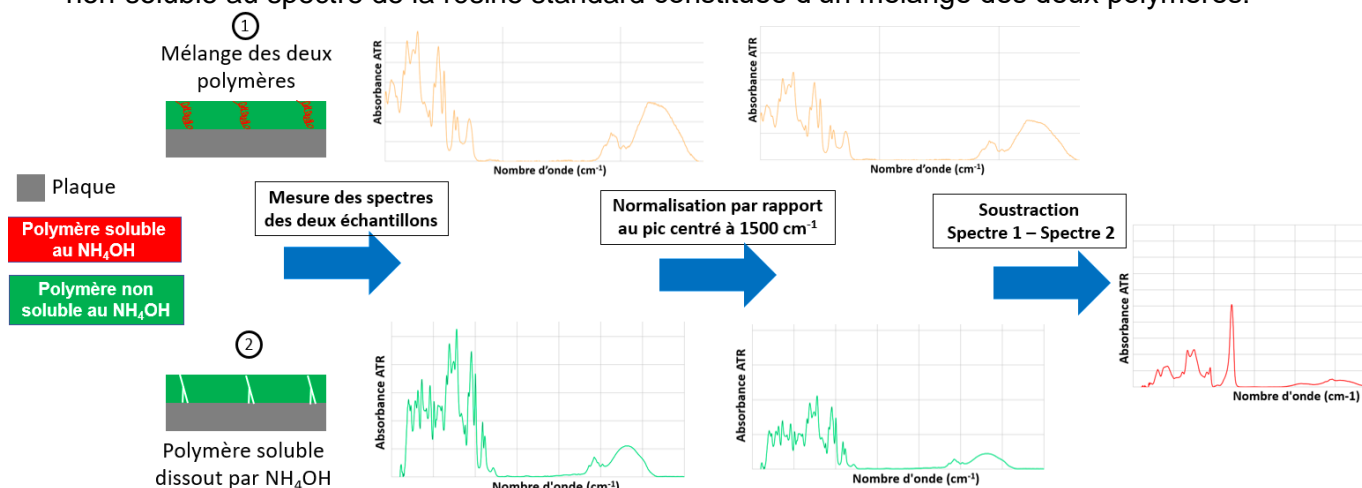


Figure 3 : Schémas explicatifs du calcul du spectre ATR du polymère soluble à partir d'un échantillon de résine standard et d'un échantillon de polymère non soluble à l'ammoniaque



Cette méthode repose sur deux hypothèses. La première est que la quantité de polymère non soluble n'est pas modifiée par la dispense en ammoniacque, et qu'elle est donc identique dans les deux échantillons. La seconde est que la largeur des pics du polymère non soluble est la même pour les deux échantillons. L'aire des pics obtenus en ATR-FTIR étant directement liée à la concentration de ces espèces chimiques au sein du film de résine, ces deux hypothèses impliquent que la hauteur des pics du polymère non soluble sont les mêmes dans les deux échantillons.

La Figure 4 fournit le spectre mesuré du polymère non-soluble, et le spectre calculé du polymère soluble. L'absorbance du spectre du polymère non soluble est plus importante car il représente la majorité du film de résine. Le fournisseur de la résine standard estime à 7% le volume de polymère soluble à l'ammoniacque contenu dans le film de résine standard.

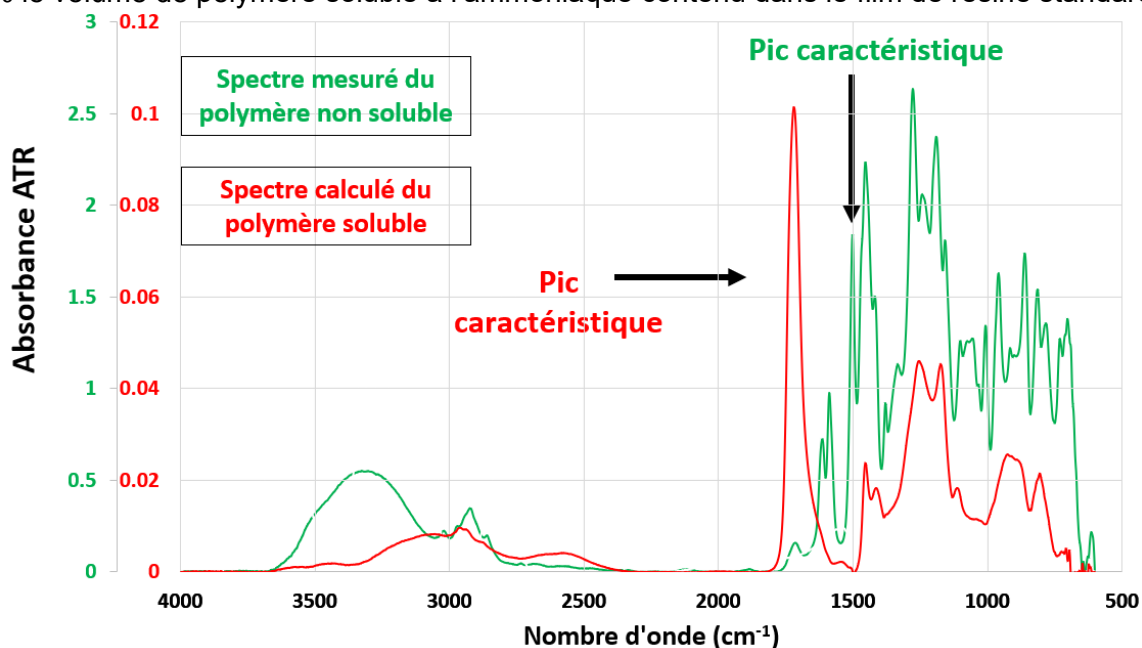


Figure 4 : Spectre ATR-FTIR mesuré du polymère non-soluble à l'ammoniacque, et spectre ATR-FTIR calculé du polymère non-soluble obtenu sur des surfaces de silicium hydrophobe

On peut identifier clairement plusieurs pics caractéristiques pour chacun des deux polymères. Il convient de faire preuve de prudence lors de l'interprétation de ces pics caractéristiques sans connaître la formulation exacte des polymères impliqués. Les ions secondaires déterminés par ToF-SIMS peuvent fournir des indications pour l'interprétation de ces pics. Des pics caractéristiques de chacun des deux polymères apparaissent sur ces spectres. On constate que le pic fin compris entre  $1750$  et  $1680\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique du polymère soluble. Cette gamme de nombre d'onde est généralement associée aux groupements C=O [13], les liaisons N=O sont plutôt comprises dans la gamme de  $1500$  à  $1600\text{ cm}^{-1}$  [13]. Le pic compris entre  $1480$  et  $1520\text{ cm}^{-1}$  est quant à lui caractéristique du polymère non-soluble. On peut faire l'hypothèse que ce pic correspond à l'élongation d'une liaison entre un atome d'azote et un atome d'oxygène [14] [13], ce qui serait cohérent avec la molécule  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$  identifiée par ToF-SIMS. Il pourrait aussi être une signature d'un cycle aromatique. Enfin, d'autres zones remarquables sont visibles sur ces spectres. La zone spectrale autour de  $3300\text{ cm}^{-1}$  peut être assimilée à des liaisons OH [13] tandis que la zone autour de  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  correspondrait à des liaisons CH [13], sous forme de chaînes pour les pics vers  $2800\text{ cm}^{-1}$  et sous forme aromatique pour les pics supérieurs à  $3000\text{ cm}^{-1}$ .

L'analyse de la hauteur des pics caractéristiques permet de comparer de manière quantitative les proportions relatives des deux polymères entre deux échantillons provenant par exemple de différentes formulations de la résine, dans l'hypothèse où la largeur des pics



restent identiques pour les différents échantillons. Cette propriété sera notamment utilisée par la suite en considérant les deux pics caractéristiques indiqués dans la [Figure 5](#). Cette figure correspond aux mesures ATR-FTIR obtenues pour le film standard sur des surfaces de silicium hydrophile et une surface de silicium hydrophobe.

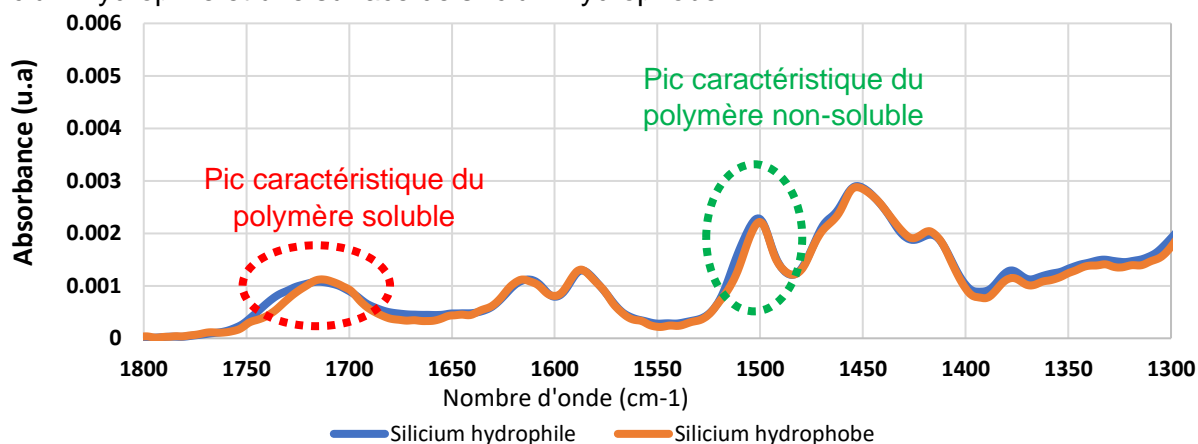


Figure 5 : Spectres ATR-FTIR obtenus en analysant les films standard de résine étalés sur des surfaces de silicium hydrophile et hydrophobe

Les hauteurs et les largeurs à mi-hauteur de ces deux pics caractéristiques sont identiques, tout comme le reste du spectre. Contrairement aux analyses des profils en profondeur par ToF-SIMS, les spectres obtenus par ATR-FTIR ne permettent pas de distinguer de différences entre ces deux films. Ils permettent uniquement de conclure que la préparation de surface hydrophobe ou hydrophile du silicium n'a pas de conséquence sur les proportions du mélange des deux polymères au sein du film de résine standard.

## 2. Evolution de l'organisation du film de résine avec la distribution d'ammoniaque diluée

Dans cette sous-section, la distribution d'ammoniaque est systématiquement effectuée avant la caractérisation des films de résine.

### I.2.A. Retrait de la résine sur silicium hydrophile

**Premières observations :** La distribution d'ammoniaque sur un film de résine étalé sur silicium hydrophile permet visuellement de retirer le film de résine comme le montre la [Figure 6](#). La teinte violette de la résine n'est plus visible, et on observe une plaque qui pourrait être visuellement confondue avec une plaque n'ayant pas subi le processus d'étalement et de distribution d'ammoniaque.

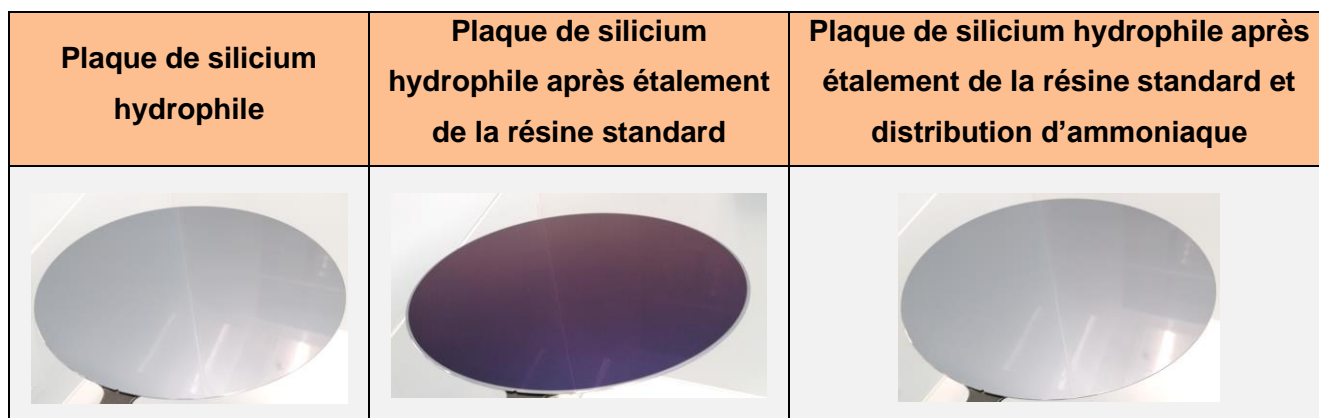
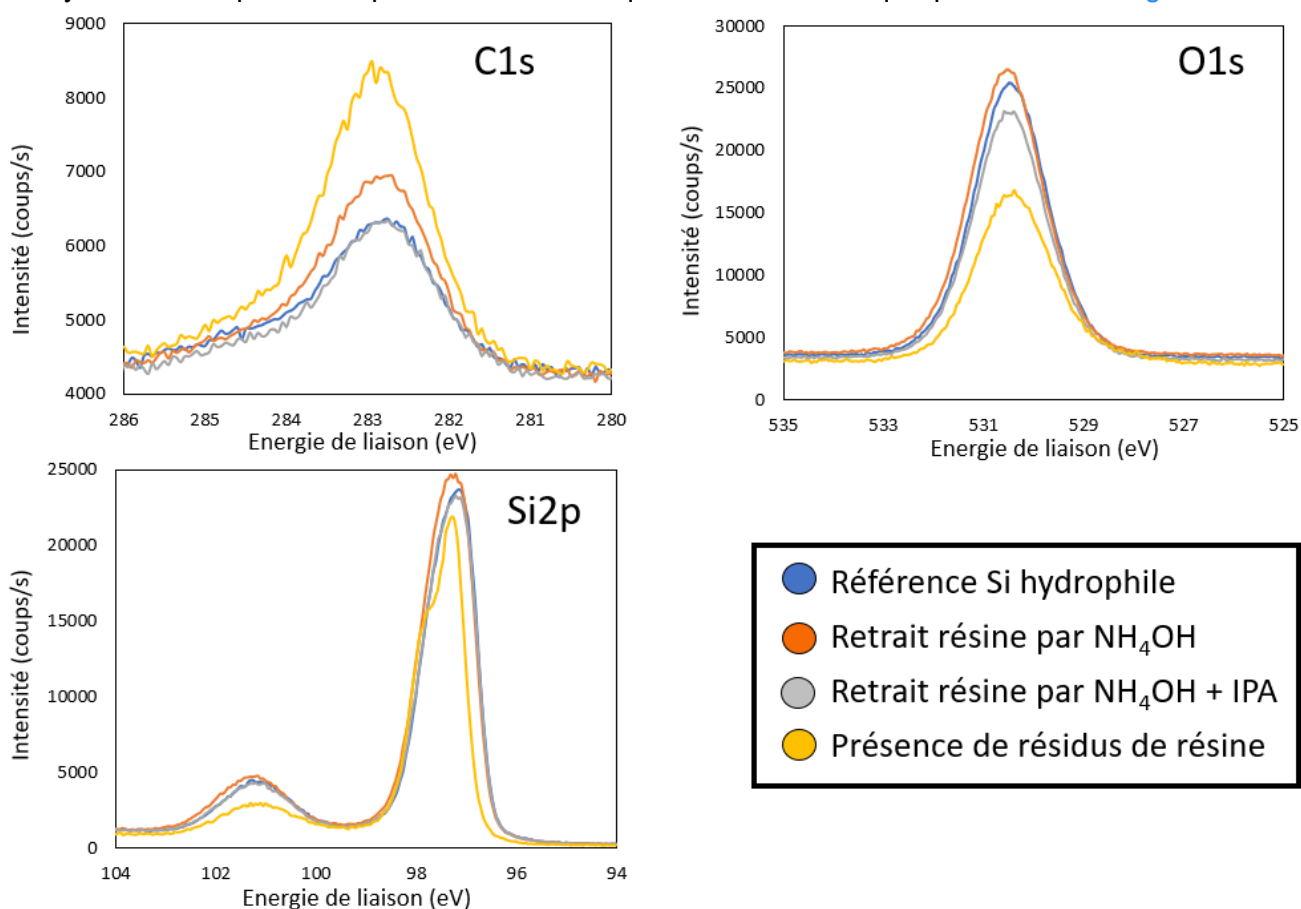


Figure 6 : Evolution des plaques de silicium hydrophile avec l'étalement de la résine standard puis la distribution d'ammoniaque

Pour confirmer l'absence de résidus de résine, des analyses XPS ont été réalisées sur des échantillons provenant de quatre types de plaques :

1. Une plaque de silicium hydrophile de référence
2. Une plaque de silicium hydrophile ayant eu l'étalement et la distribution d'ammoniaque
3. Une plaque de silicium hydrophile ayant eu l'étalement, la distribution d'ammoniaque suivi de la distribution d'IPA qui dissout les éventuels résidus de résine
4. Une plaque de silicium hydrophile sur laquelle des résidus de résine non visibles à l'œil nu sont présents. Ces résidus ont été redéposés sur l'échantillon à partir d'une solution d'ammoniaque diluée où ils étaient en suspension.

Sur ces échantillons trois éléments ont été identifiés : le silicium, l'oxygène et le carbone. L'analyse de ces spectres a permis d'établir la quantification atomique présentée en [Figure 7](#) :



at. %	Référence silicium hydrophile	Retrait ammoniaque diluée	Retrait ammoniaque diluée + IPA	Présence de résidus résine
Pic C1s	10.0%	11.0%	10.5%	21.0%
Pic O1s	36.0%	35.0%	34.5%	28.5%
Pic Si2p	54.0%	54.0%	55.0%	50.5%

Figure 7 : Quantification atomique obtenue après analyse des spectres XPS de différents échantillons de silicium hydrophile

La quantification du carbone, de l'oxygène et du silicium des trois premiers échantillons est similaire, avec un écart maximal inférieur à 2%. Il n'y a donc pas de différence de pourcentage atomique entre la référence de silicium et les deux échantillons ayant reçu la distribution d'ammoniaque diluée. En revanche, le dernier échantillon sur lequel des résidus de résine ont volontairement été déposés présente des pourcentages atomiques différents. On observe une augmentation de plus de 10% de la quantité du carbone par rapport à la

référence, ainsi qu'une diminution d'environ 5% de l'oxygène et du silicium. La marge d'erreur de cette quantification est difficilement évaluable [15] mais peut être estimée comme inférieure à 5% [16]. La présence de résidus entraîne donc une augmentation de la quantité du carbone, ce qui semble cohérent avec la présence de résidus de résine organique. La résine étant principalement composée de chaînes carbonées, sa présence masque la surface d'oxyde chimique de silicium. Une telle évolution n'est pas observée sur les autres échantillons, ce qui confirme l'absence de résidus de résine après distribution d'ammoniaque diluée. L'analyse XPS haute résolution et les pourcentages atomiques associés nous permettent donc de conclure que la distribution d'ammoniaque diluée conduit à un retrait intégral du film de résine.

Cependant, le retrait de la résine est difficilement observable sur l'équipement de distribution d'ammoniaque. Afin de mieux comprendre les étapes du retrait de la résine, des tests ont donc été effectués sur une paillasse avec des coupons. Pour cela, une goutte d'ammoniaque diluée est déposée sur un échantillon de silicium où on a étalé de la résine, puis l'évolution du film est observée à l'aide d'un microscope optique. Des images provenant de l'une de ces observations sont regroupées et schématisées dans la Figure 8.

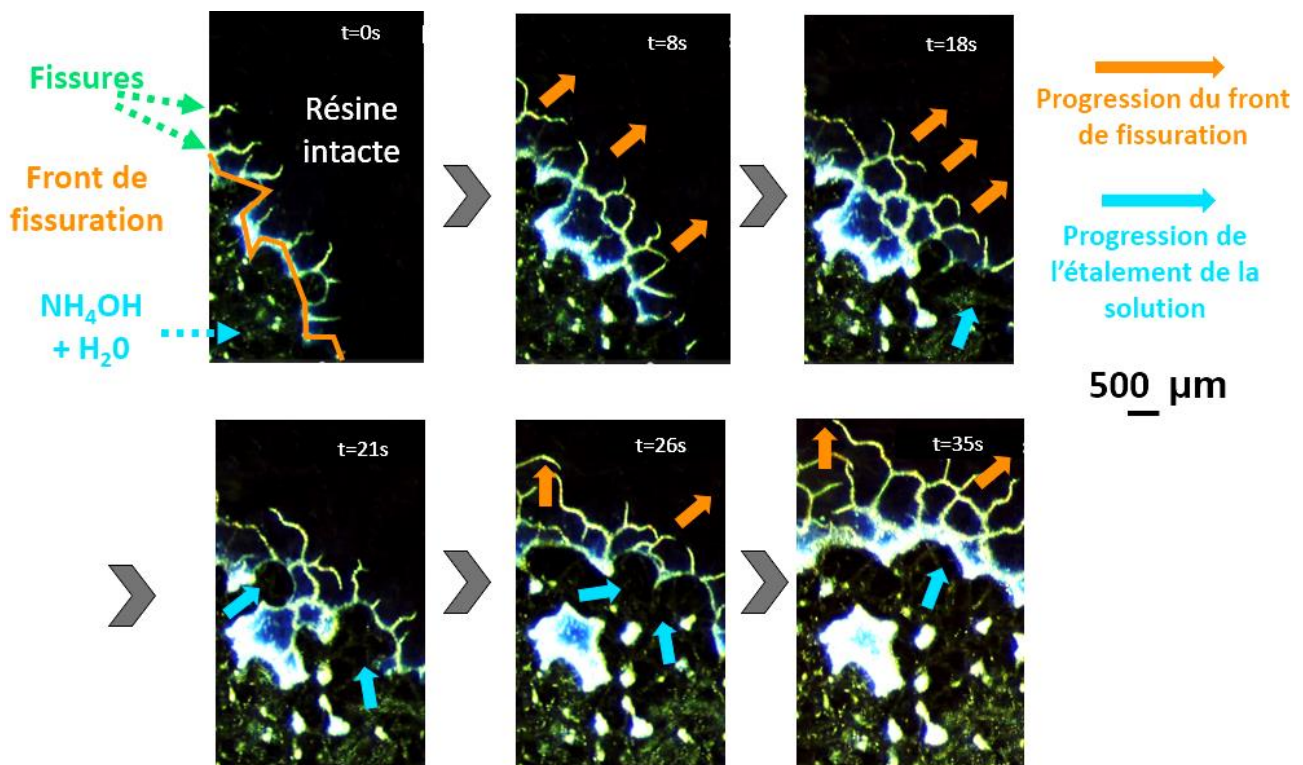


Figure 8 : Observations au microscope optique de la fissuration et délamination du film de résine étalée sur silicium hydrophile durant l'étalement d'une goutte d'ammoniaque diluée

Lors de l'observation au microscope optique, on observe la présence d'un front de fissuration du film de résine à partir des zones où le liquide s'est infiltré. Ce front de fissuration progresse dans les directions d'étalement du liquide. Ensuite, le liquide s'infiltré au niveau des fissures et continue à se propager entraînant de nouvelles fracturations du film. Fragmenté en morceaux, la résine finit par délaminer. Au vu de ces observations, la délamination du film semble se produire à partir des fissures consécutivement à l'infiltration de l'ammoniaque. Ceci suggère que dans ce cas précis, il n'est pas nécessaire d'avoir une rotation ou un flux de liquide pour engendrer le retrait de la résine. La force qui initie la fissuration et la délamination du film de résine est liée à l'étalement du liquide.

Les fissures délimitent progressivement des morceaux de résines dont la taille peut être évaluée après évaporation de la solution. La **Figure 9** est une photographie issue des images analysées pour évaluer la distribution des tailles de ces morceaux. On peut notamment constater l'absence de résine dans certaines zones, car les morceaux de résidus ont été transportés lors de l'étalement de la goutte et se sont redéposés ailleurs.

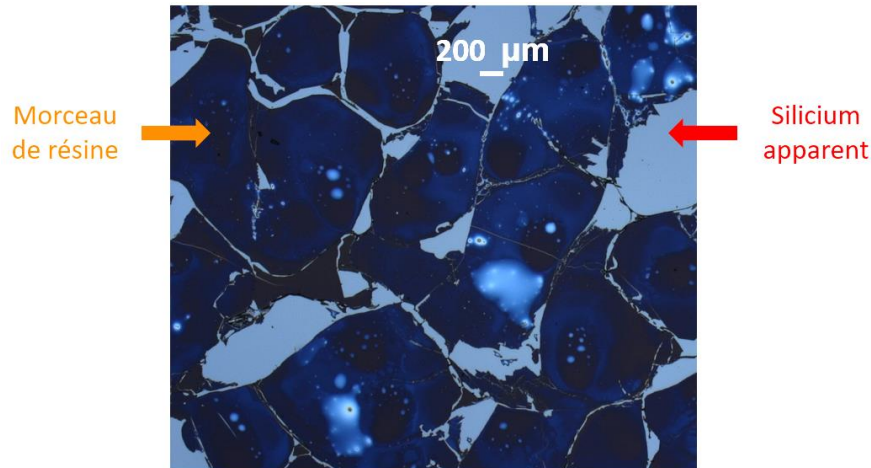


Figure 9 : Image au microscope optique du film de résine étalé sur silicium hydrophile après distribution d'une goutte d'ammoniaque puis évaporation de celle-ci

Plusieurs échantillons ont été analysés au microscope optique à l'aide d'un logiciel de traitement d'image intégré au microscope utilisé afin d'évaluer la taille de ces morceaux. La distribution de la surface des morceaux de résine est peu dispersée avec une moyenne de  $5.10^5 \mu\text{m}^2$  et une médiane de  $4.10^5 \mu\text{m}^2$  sur un échantillon d'une centaine de morceaux de résine.

**Confrontation avec la théorie :** Dans le cas simple d'une goutte déposée sur une surface plane, lisse et parfaitement mouillable, la force qui entraîne le déplacement de la ligne triple (frontière entre la goutte, le liquide et la surface solide) et donc l'étalement de la goutte peut être exprimée par la relation [17] :

$$F(t) = \gamma_{\text{liquide/air}} \times (1 - \cos(\alpha(t)))$$

Équation 2 : Force motrice de l'étalement d'une goutte sur une surface dans le cas d'un mouillage totale

Avec  $\gamma_{\text{liquide/air}}$  l'énergie de surface du liquide et  $\alpha(t)$  l'angle de goutte.

Cette force dépend du temps en raison de l'étalement progressif de la goutte afin d'augmenter sa surface de contact avec le substrat parfaitement mouillable. A mesure que l'étalement progresse, le rayon d'étalement  $r(t)$  augmente et l'angle de contact  $\alpha(t)$  diminue, selon les expressions :

$$r(t) = L \times \left(\frac{1}{2\lambda} \times \frac{v}{L} \times t\right)^{1/10} \quad \text{et} \quad \alpha(t) = \left(2\lambda \times \frac{L}{v \times t}\right)^{3/10}$$

Équation 3 : Rayon d'étalement et angle de goutte d'une goutte sur une surface dans le cas d'un mouillage totale à un instant  $t$

Avec  $L$  le diamètre initial de la goutte avant dépôt,  $v$  la vitesse caractéristique des phénomènes capillaires en régime d'écoulement visqueux et  $\lambda$  une constante sans unité qui dépend du diamètre initial de la goutte avant dépôt et du liquide utilisé. La force initiant l'étalement du liquide diminue donc avec le temps.

Dans notre cas d'étude, on peut supposer que l'ammoniaque diluée, en dissolvant le polymère soluble à l'interface entre la résine et le silicium hydrophile accède au silicium hydrophile. Il cherchera ensuite à augmenter sa surface de contact avec le silicium en raison de l'affinité élevée due au caractère hydrophile de la surface de silicium, conduisant à un

mouillage total. En revanche, l'ammoniaque diluée cherchera à réduire sa surface de contact avec le polymère non soluble en raison de son caractère hydrophobe. Cet étalement occasionne l'apparition d'une force de trainée de forme s'appliquant sur la résine. Ces contraintes et leur apparition sont représentées en [Figure 10](#).

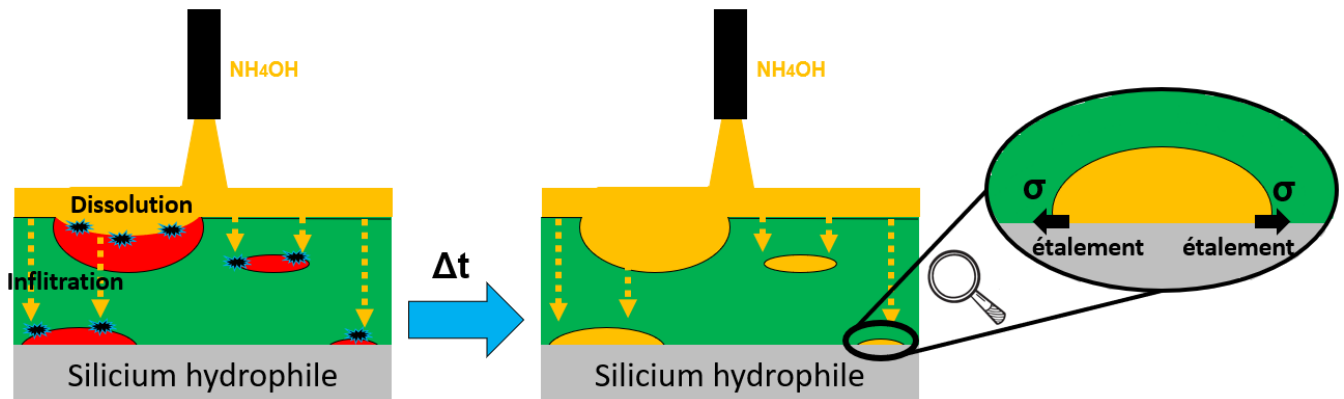


Figure 10 : Schémas illustrant la dissolution du polymère soluble à l'ammoniaque puis l'apparition d'une force de trainée de forme s'appliquant sur la résine au niveau de l'interface avec le silicium hydrophile

Le film de résine est donc soumis à une contrainte qui, si elle est suffisante, dépassera la contrainte critique de fracturation et donc occasionnera la fracturation du film sur toute son épaisseur. Cette fissure constitue un bord libre à partir duquel la délamination du film peut être initiée. En effet, la délamination nécessite un bord libre pour que la propagation soit énergétiquement favorable. Le front de délamination est alors confiné autour de cette fissure, comme le montre l'illustration de la [Figure 11](#). On y retrouve une fissure sur l'ensemble de l'épaisseur du film permettant l'apparition d'un front de délamination. La fissuration et la délamination du film permettent à la solution d'ammoniaque diluée d'augmenter sa surface de contact avec le substrat hydrophile.

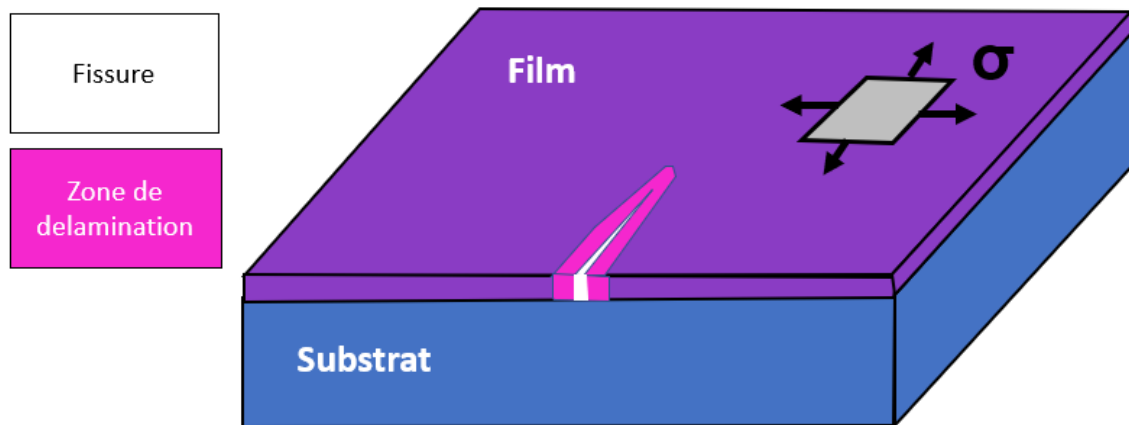


Figure 11 : Schéma illustrant un film mince chargé par une contrainte biaxiale  $\sigma$ , la fissure permet de relâcher une partie de l'énergie en formant un front de délamination – inspiré de [18]

La fissuration et la délamination du film se poursuivront tant que deux critères énergétiques seront satisfaits :

1. Le film continuera de se fracturer à mesure que le liquide s'étale, à condition que les forces d'étalement du liquide soient suffisantes pour que la contrainte imposée sur le film soit supérieure à l'énergie requise pour la propagation d'une fissure.
2. Le film continuera à délaminer à mesure que le liquide s'étale. En d'autres termes, la contrainte exercée doit être supérieure à l'énergie nécessaire pour la propagation d'une fissure interfaciale



La rupture et la délamination de films minces ont fait l'objet de la thèse de Joel Berthelot [18]. Dans son manuscrit, ce dernier exprime ces deux critères énergétiques dans le cas d'un film mince d'épaisseur négligeable par rapport au substrat, considéré comme infiniment rigide. Le film mince est soumis à des contraintes résiduelles en tension. Dans notre cas, les contraintes résultent de l'étalement de l'ammoniaque sur la surface. Bien que la situation diffère du modèle théorique présenté dans la thèse, les principes sous-jacents restent pertinents.

Pour une fissure isolée le critère de stabilité du film mince pour la propagation de fissure est donc :

$$\frac{\gamma \times \sigma^2 \times h_f}{E_f} < G_c$$

*Équation 4 : Critère de stabilité d'un film mince par rapport à la propagation d'une fissure*

En égalisant cette inéquation on se place dans le cas de la contrainte limite de décollement. En remplaçant  $\gamma$  et  $G_c$  par leurs expressions on obtient l'équation :

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2 \times E_f \times \Gamma}{(1 - \nu_f^2) \times h_f}}$$

*Équation 5 : Contrainte critique de décollement d'un film mince soumis à des contraintes de tension*

Avec  $E_f$  le module d'Young du film de résine,  $h_f$  l'épaisseur du film mince,  $\nu_f$  le coefficient de poisson du film mince,  $\gamma$  une fonction des constantes élastiques et des coefficients de poisson du film et du substrat,  $G_c$  issu du critère de Griffith introduit en chapitre un paragraphe IV.3.D. Les mécanismes de retrait du film de résine qui correspond à l'énergie nécessaire à la propagation d'une fissure, et  $\Gamma$  l'énergie nécessaire à la propagation d'une fissure interfaciale qui va dépendre de l'énergie d'adhérence entre le film mince et le substrat, et  $\sigma$  la contrainte à laquelle est soumis le film. Il est important de souligner que l'augmentation de l'épaisseur du film réduit la contrainte limite nécessaire pour la propagation des fissures et le décollement de la résine. Les modules d'Young des deux polymères ont été estimés comme supérieures à 10 GPa à partir de mesures AFM.

### **I.2.B. Résine résiduelle sur silicium hydrophobe**

Appliquée sur la résine étalée sur silicium hydrophobe la distribution d'ammoniaque diluée ne produit pas les mêmes effets que sur le film de résine étalé sur silicium hydrophile. Le film de résine reste visuellement présent sur la plaque : la distribution d'ammoniaque diluée ne provoque donc pas le retrait du film dans ce cas.

Des analyses par ToF-SIMS et ATR-FTIR sur ces films résiduels soulignent l'absence des pics et ions caractéristiques du polymère soluble à l'ammoniaque. Cela confirme que la phase principalement constituée de ce polymère a été effectivement dissoute. Il est par conséquent probable que la distribution d'ammoniaque ait un impact sur la morphologie du film de résine. Les observations AFM présentées dans la Figure 12 confirment cette affirmation. En effet, les cavités initialement observées à la surface du film de résine sont toujours présentes, mais leur profondeur a augmenté. Estimée à environ 6nm avant la distribution chimique, la profondeur sondée par la pointe AFM s'élève à 23 nanomètres après le traitement à l'ammoniaque. Ces observations confirment l'hypothèse que la phase située sous les cavités de la surface des échantillons est le polymère soluble. Cependant, la profondeur estimée par AFM peut être trompeuse en raison des dimensions des cavités. Il est ainsi possible que la pointe ne puisse pas atteindre le fond de ces cavités.



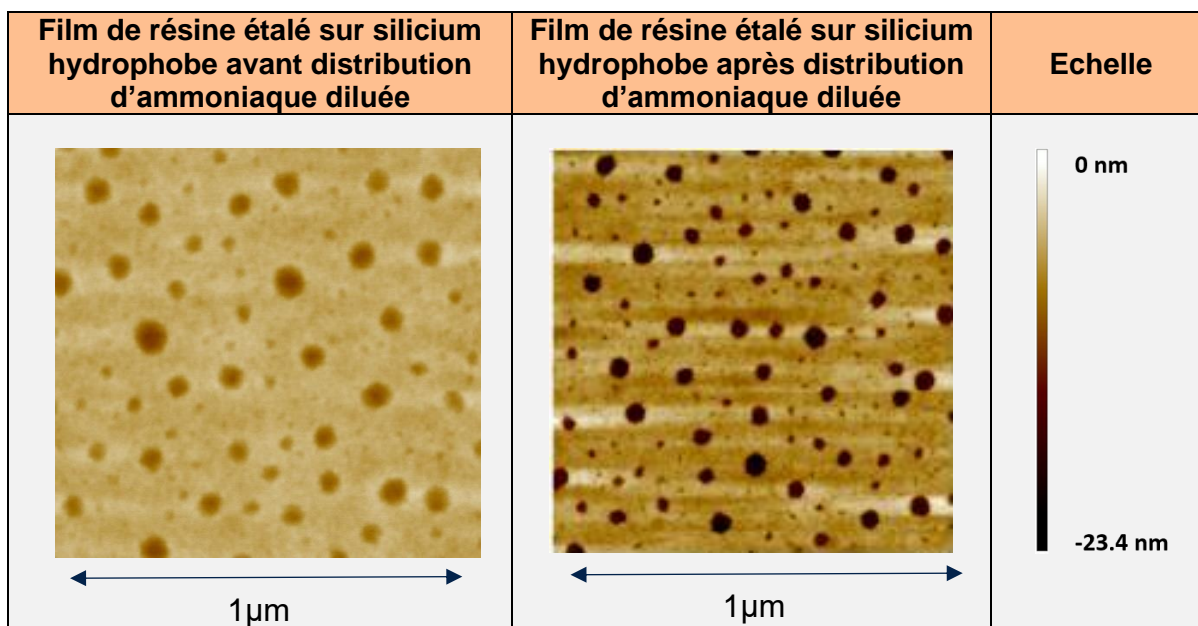


Figure 12 : Scans AFM de 1 micron par 1 micron du film de résine standard étalé sur silicium hydrophobe avant et après distribution d'ammoniaque diluée

Par conséquent, l'AFM ne permet pas de déterminer si le polymère soluble forme des colonnes allant jusqu'à l'interface avec le substrat. Afin d'étudier cette possibilité, des coupes transversales du film de résine ont été réalisées et observées au MEB. Quelques images représentatives sont présentées dans la Figure 13.

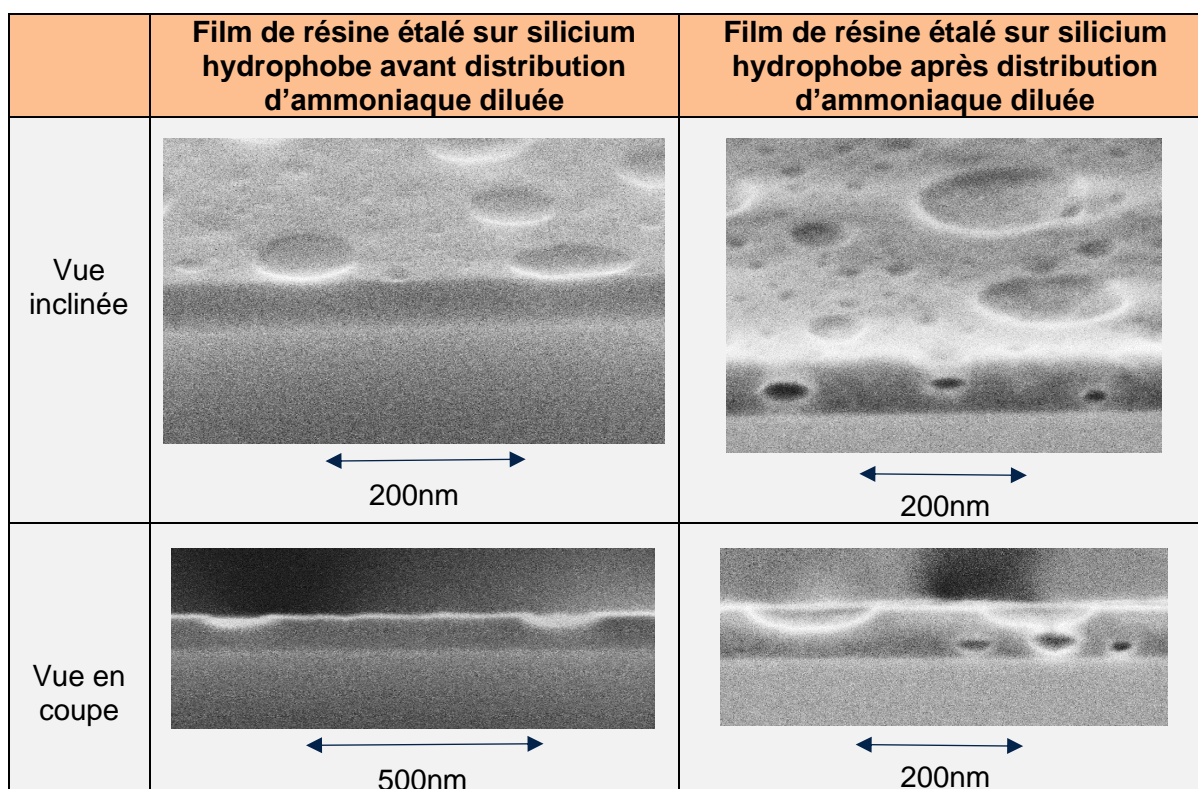


Figure 13 : Images MEB en vue inclinée et en coupe des films de résine étalés sur silicium hydrophobe avant et après distribution d'ammoniaque diluée

Les cavités visibles au sein du film, ainsi que l'agrandissement des cavités à l'interface avec l'air, correspondent aux zones où le polymère soluble était initialement présent. On observe que le polymère soluble se trouve préférentiellement à l'interface avec l'air. En effet, les cavités sont moins fréquentes et de taille moins importante au sein du film de résine.

Aucune cavité n'a été observée à l'interface avec le substrat de silicium hydrophobe. Ces résultats sont cohérents avec les conclusions tirées de l'analyse du profil en profondeur de l'ion  $\text{NH}_4^+$ , caractéristique du polymère soluble. Le polymère soluble ne forme donc pas de colonnes reliant l'interface de la résine avec l'air et l'interface de la résine et du silicium hydrophobe, contrairement à ce qui est suggéré dans certains articles. [19] [20]

Dans le cas des films de résine étalés sur une surface de silicium hydrophile, ces observations ne sont pas possibles après la distribution d'ammoniaque diluée en raison du retrait total de la résine. La Figure 14 présente les images MEB obtenues sur silicium hydrophile avant dispense d'ammoniaque. Notons que ces images sont similaires à celles obtenues sur silicium hydrophobe avant dispense d'ammoniaque.

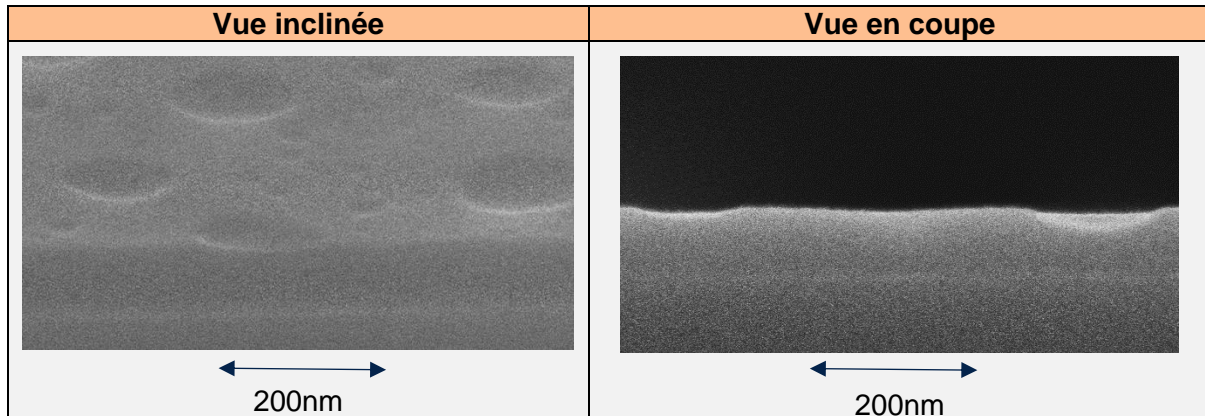


Figure 14 : Images MEB en vue inclinée et en coupe du film de résine étalé sur silicium hydrophile

Pour obtenir des informations complémentaires, une solution capable de dissoudre le polymère non soluble à l'ammoniaque, tout en laissant intact le polymère soluble à l'ammoniaque aurait été nécessaire, comme cela a été le cas dans les travaux de Piers Andrew sur le mélange PS : PMMA [21]. Notons que l'eau ozonée engendre une gravure des deux polymères à une vitesse d'un nanomètre par seconde de distribution pour une eau contenant 20ppm d'ozone distribuée par une SU3100.

### 3. Synthèse de l'organisation du film de résine sur silicium et de ses conséquences sur la distribution en ammoniaque diluée

Cette sous-section résume l'ensemble des résultats obtenus sur l'organisation du film de résine étalé sur silicium. On cherchera ensuite à expliquer pourquoi la distribution d'ammoniaque diluée n'a pas les mêmes conséquences sur le film de résine en fonction du traitement de surface du silicium.

#### I.3.A. Modèles d'organisation du film de résine sur silicium

A partir des différentes caractérisations précédemment exposées, on peut proposer les modèles d'organisation du film de résine schématisés dans la Figure 15.

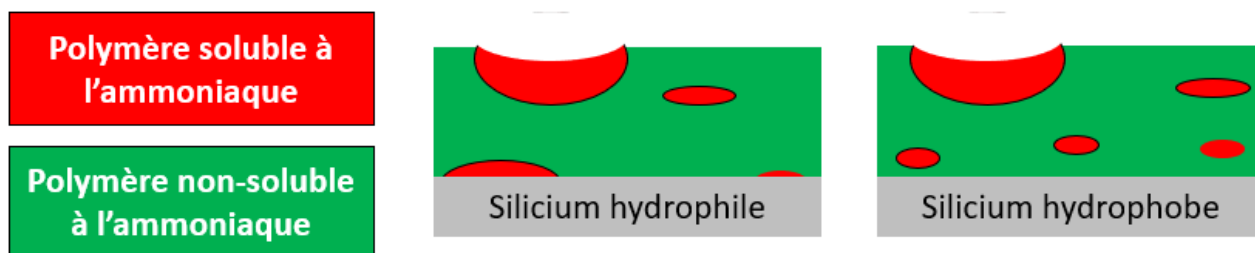


Figure 15 : Schémas représentant une vue en coupe de l'organisation des deux polymères au sein du film de résine en fonction du traitement de surface du silicium

La différence majeure entre ces deux organisations réside dans la nature du polymère qui mouille l'interface avec le substrat de silicium. Le polymère n'est pas représenté comme formant un film uniforme à l'interface avec le silicium car les mesures par ToF-SIMS montrent un étalement sur plusieurs dizaines de secondes du pic de l'ion  $\text{NH}_4^+$  marqueur du polymère soluble, ce qui s'oppose à sa présence sous forme d'un film uniforme. Les cavités à l'interface avec l'air sont identiques dans les deux cas car leur formation est indépendante de la surface sur laquelle l'étalement est effectué, comme l'a montré l'analyse des scans AFM de la Figure 1.

Des analyses latérales sur un carré de 50x50 microns ont été réalisées par ToF-SIMS pour identifier la taille de ces domaines au niveau de l'interface avec le silicium hydrophile. La résolution latérale minimale de ces mesures est de 500nm et n'a pas permis d'identifier d'inhomogénéités à l'interface avec le silicium qui montreraient la présence de ces domaines. Ces mesures indiquent que ces domaines auraient donc des tailles caractéristiques inférieures à 500nm. Les analyses ont aussi été effectuées sur certaines formulations présentées en chapitre IV sans obtenir plus de succès.

### I.3.B. Raisons de la dépendance du retrait du film de résine avec l'état de surface du silicium

Les informations fournies dans ce chapitre permettent de formuler plusieurs hypothèses expliquant la dépendance du retrait du film de résine avec l'état de surface du silicium. Trois mécanismes complémentaires sont à considérer, ils sont schématisés en Figure 16.

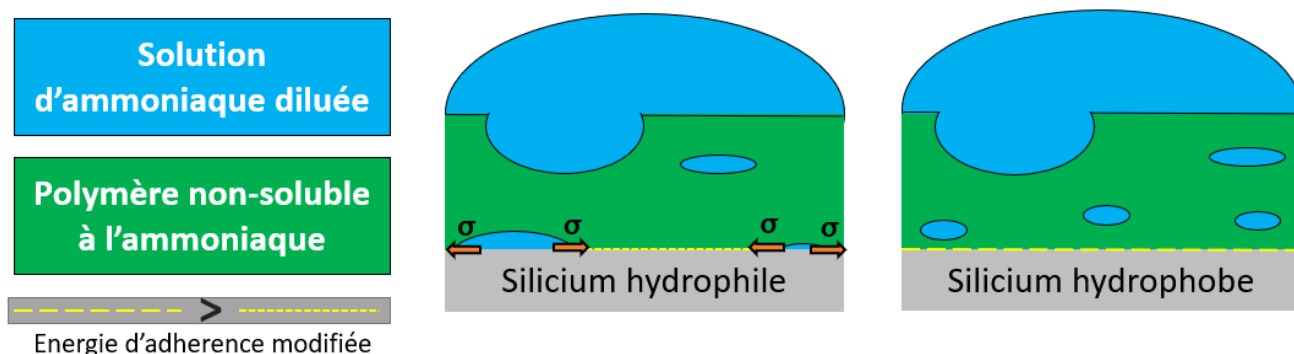


Figure 16 : Schémas représentant une vue en coupe de l'organisation des deux polymères au sein du film de résine en fonction du traitement de surface du silicium après distribution d'ammoniaque diluée

1. La présence de polymère soluble à l'interface avec le substrat de silicium réduit la surface de polymère non soluble à délaminer. En effet, les interfaces entre le polymère non soluble et le silicium seront dissoutes par la distribution d'ammoniaque diluée. Les critères de stabilité du film de résine, exprimés en Équation 4 et Équation 5 mentionnées précédemment, sont exprimés par unité de surface. Ainsi, la réduction de la surface totale à délaminer réduit l'énergie nécessaire au retrait du film.

2. L'étalement de la solution d'ammoniaque diluée à l'interface avec le silicium a été identifié comme une cause de la fissuration et de la délamination du film de résine. La surface de silicium hydrophobe a une énergie d'interface similaire à celle du polymère non soluble. La solution ne s'étalera donc pas préférentiellement au niveau du silicium hydrophobe car le gain énergétique du système est absent.

En revanche, la solution d'ammoniaque a une forte affinité avec la surface de silicium en raison de son caractère hydrophile. La solution va donc chercher à augmenter sa surface de contact avec le silicium. Ainsi, la force motrice à la fissuration et à la délamination du film est moins importante dans le cas du silicium hydrophobe que dans le cas du silicium hydrophile. De plus, sa migration vers l'interface est facilitée par la dissolution des interfaces entre le polymère non-soluble et le silicium hydrophile. Sur la surface du silicium hydrophobe, le polymère soluble ne se situe pas au niveau du silicium, il n'existe donc pas de zone facilitant l'étalement de la solution à l'interface avec le silicium.

3. Le polymère non soluble est de nature hydrophobe. Il a donc une affinité plus grande avec le silicium hydrophobe qu'avec le silicium hydrophile comme montré en [Tableau 4](#). De plus, les coefficients donnés en [Tableau 4](#) sont proportionnels à l'énergie d'adhésion d'une surface de silicium à l'un des polymères selon le modèle de Fowkes. En adoptant un point de vue thermodynamique sur l'adhésion et le modèle de Fowkes, on peut penser que l'énergie requise pour retirer un film de résine non soluble est plus élevée sur silicium hydrophobe que sur silicium hydrophile [9].

Cette énergie apparaît dans le critère énergétique de délamination de l'Équation 5 avec le terme  $\Gamma$ . Plusieurs expériences ont tenté de mesurer directement cette différence d'énergie d'adhésion à l'interface entre le silicium et la résine, mais elles n'ont pas donné de résultats concluants en raison de l'épaisseur du film. Une alternative a été d'effectuer un collage direct, c'est-à-dire la mise en contact, d'une plaque de silicium ayant reçu un traitement de surface avec une plaque de silicium hydrophile sur laquelle le film de résine a été étalé. La [Figure 17](#) schématise cette expérience.

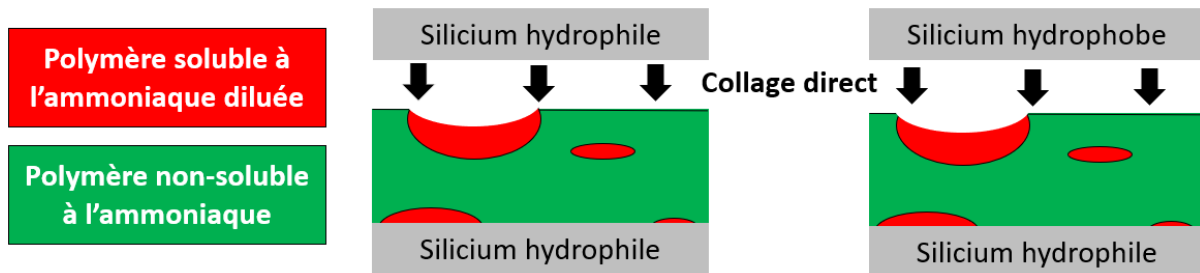


Figure 17 : Schémas représentant une vue en coupe du collage direct réalisé avec des surfaces de silicium hydrophile et hydrophobe

La mesure d'adhérence a été réalisée à l'interface de collage en utilisant la méthode du double levier à déplacement imposé, également connue sous le nom de méthode de Maszara [22]. Les résultats obtenus sont récapitulés dans la [Tableau 5](#).

Surface de silicium en collage direct avec le film de résine	Energie d'adhérences mesurée
Silicium hydrophile	55 mN/m ( $\pm 10\%$ )
Silicium hydrophobe	110 mN/m ( $\pm 10\%$ )

Tableau 5 : Energie d'adhérence mesurée par la méthode de Maszara pour les collages directs entre la résine et une surface de silicium hydrophile ou hydrophobe

L'énergie par unité de surface requise pour retirer le substrat de silicium en collage direct avec le film de résine est donc deux fois plus élevée dans le cas d'un silicium hydrophobe que dans



le cas d'un silicium hydrophile. La plus grande affinité du polymère non soluble avec le silicium hydrophobe par rapport au silicium hydrophile se traduit ainsi par une énergie nécessaire à la délamination du film plus élevée. On peut estimer que les énergies d'adhérence des interfaces créées lors de l'étalement de la résine sur le silicium seraient plus élevées que celles obtenues par collage direct. Le procédé d'étalement par centrifugation permet notamment de mieux recouvrir les aspérités de surface du substrat et donc d'augmenter la surface de contact avec la résine, tandis que les cavités à l'interface de la résine avec l'air réduisent la surface sollicitée.

Ces trois hypothèses ont en commun leur dépendance à la différence d'énergie de surface entre le silicium hydrophile et le silicium hydrophobe. Dans chaque mécanisme, l'énergie de surface plus faible du silicium hydrophobe par rapport au silicium hydrophile rend le retrait de la résine énergétiquement plus défavorable dans ce cas.

Cette section a présenté les résultats des principales caractérisations du film de résine étalé sur silicium hydrophile et hydrophobe. La comparaison entre les caractérisations avant et après la distribution d'ammoniaque diluée a permis de proposer un modèle d'organisation du film de résine sur ces deux types de surfaces.

Cette organisation dépend de la préparation de surface de silicium. En effet, le polymère soluble présente une énergie de surface plus importante que celle du polymère non-soluble. Le polymère soluble mouillera donc préférentiellement la surface de silicium hydrophile, tandis que les rôles sont inversés dans le cas du silicium hydrophobe.

Une différence notable a été observée dans les conséquences de la distribution d'ammoniaque diluée sur le film de résine en fonction de son dépôt sur silicium hydrophile ou hydrophobe. Dans le cas d'un étalement sur du silicium hydrophile, le film de résine se fissure puis délamine. En revanche, dans le cas d'un étalement sur du silicium hydrophobe, le polymère soluble est dissout mais n'entraîne pas le retrait du film de résine.

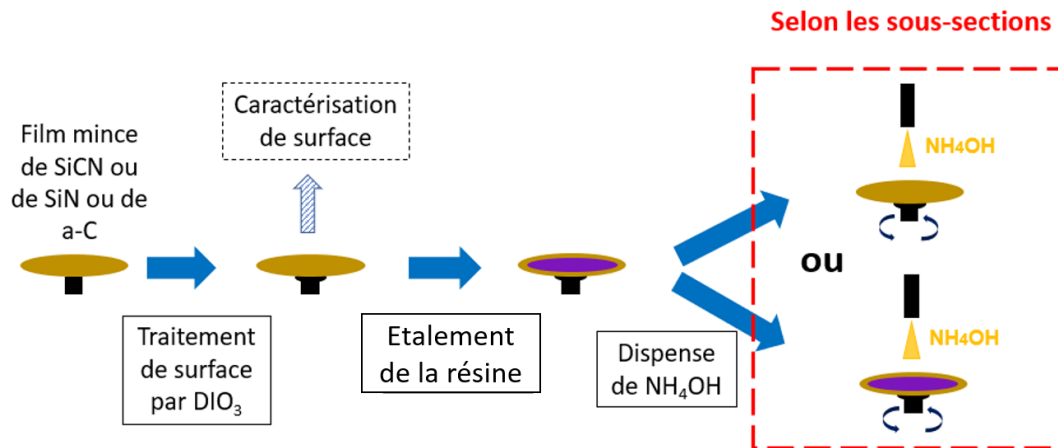
Différents mécanismes ont été avancés pour expliquer cette dépendance du retrait à la préparation de surface du silicium. Dans chaque mécanisme, l'énergie de surface inférieure du silicium hydrophobe par rapport au silicium hydrophile est la raison qui rend le retrait de la résine plus défavorable que dans le cas d'un étalement sur silicium hydrophobe.

## II. Généralisation de l'organisation et du retrait du film de résine à l'ensemble des substrats

Cette section vise à généraliser les conclusions sur la dépendance d'organisation et le retrait par distribution d'ammoniaque du film de résine observées sur les substrats de silicium hydrophile et hydrophobe à l'ensemble des substrats. Les mécanismes avancés dans la section précédente expliquant ce phénomène conduisent à formuler l'hypothèse selon laquelle il existe une énergie de surface limite  $\gamma_{limite}$  telle que pour une surface avec une énergie de surface fixée  $\gamma_{surface}$  :

- Si  $\gamma_{surface} < \gamma_{limite}$  la distribution d'ammoniaque ne permet pas le retrait du film de résine
- Si  $\gamma_{surface} > \gamma_{limite}$  la distribution d'ammoniaque permet le retrait du film de résine

Cette section présente les travaux réalisés pour déterminer cette limite. Des films minces de SiCN, de nitrure de silicium ( $Si_3N_4$ ) et de carbone amorphe (a-C) ont été utilisés dans ce but. La séquence utilisée dans cette section est la suivante :



### 1. L'oxydation des films minces de SiCN par la distribution d'eau ozonée

Cette sous-section se concentre sur l'oxydation des films minces de SiCN par la distribution d'eau ozonée. Cette oxydation permet d'obtenir des plaques dont l'énergie de surface peut être modifiée de manière contrôlée. Les distributions de solutions de nettoyage ont été réalisées sur l'équipement SCREEN SU3100. Les films minces de carbone amorphe et de  $Si_3N_4$  ont été utilisés dans cette étude pour valider certaines hypothèses. Ces matériaux sont déposés sur un équipement PRODUCER de Applied Material par PECVD. Les précurseurs utilisés pour les films de carbone amorphe sont l'hélium et le cyclopropane à 400°C, tandis que ceux du  $Si_3N_4$  sont le disilane, l'ammoniac et l'azote à une température de 480°C.

#### II.1.A. Traitement de surface des films minces de SiCN par la distribution d'eau ozonée

Après leur dépôt, les films de SiCN et de carbone amorphe possèdent un caractère hydrophobe avec des angles de contact avec l'eau supérieurs à 60°. Cependant, une préparation de surface comme une distribution d'eau ozonée, de SC1 ou une exposition à une lampe UV modifie cette propriété, comme en témoigne la [Figure 18](#).



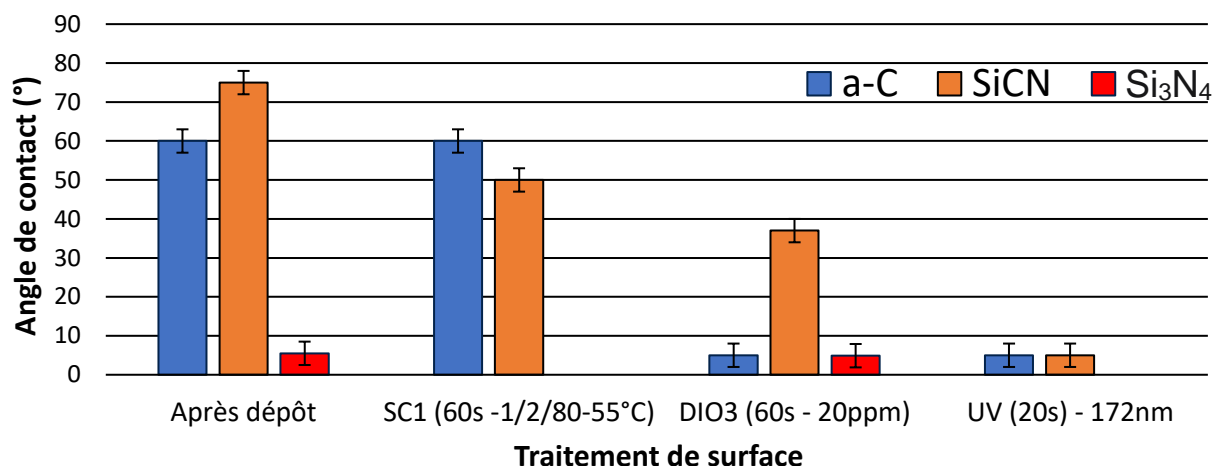


Figure 18 : Modification de l'angle de contact des films minces de carbone amorphe de SiCN et de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après différents traitements de surface – une semaine d'attente entre dépôt et traitement de surface

La surface de carbone amorphe présente un angle de contact de l'ordre de 5° après le traitement à l'eau ozonée ou à l'UV, tandis qu'il reste inchangé avec la solution de SC1. En revanche, l'angle de contact du SiCN est réduit par le SC1, l'eau ozonée et les UV, respectivement à environ 50°, 37° et environ 5°. Cette différence entre la distribution d'eau ozonée et celle de SC1 est liée au pouvoir oxydant de ces deux chimies. En effet l'eau ozonée présente un potentiel d'oxydoréduction supérieur à celui du peroxyde d'hydrogène contenu dans le SC1 [23] comme illustré dans le Tableau 6.

Chimies	Réaction d'oxydo-réduction	Potentiel Standard (V)
O <sub>3</sub>	$O_3 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O + O_2$	2.07
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1.77

Tableau 6 : Potentiel standard et réaction d'oxydo-réduction considérés pour les chimies DIO<sub>3</sub> et SC1

L'hydroperoxyde (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) est un agent oxydant présent dans la solution de SC1 [24] qui n'est pas inclus dans ce tableau, mais qui possède un pouvoir oxydant de 2.0 V [25]. Le rayonnement UV réagit avec les molécules présentes dans l'air créant des radicaux libres ou des molécules d'ozone, expliquant son pouvoir oxydant [26]. La modification de la durée de traitement à l'eau ozonée sur les plaques de SiCN a un impact sur l'angle de contact et l'énergie de surface obtenus, comme en témoigne la Figure 19.

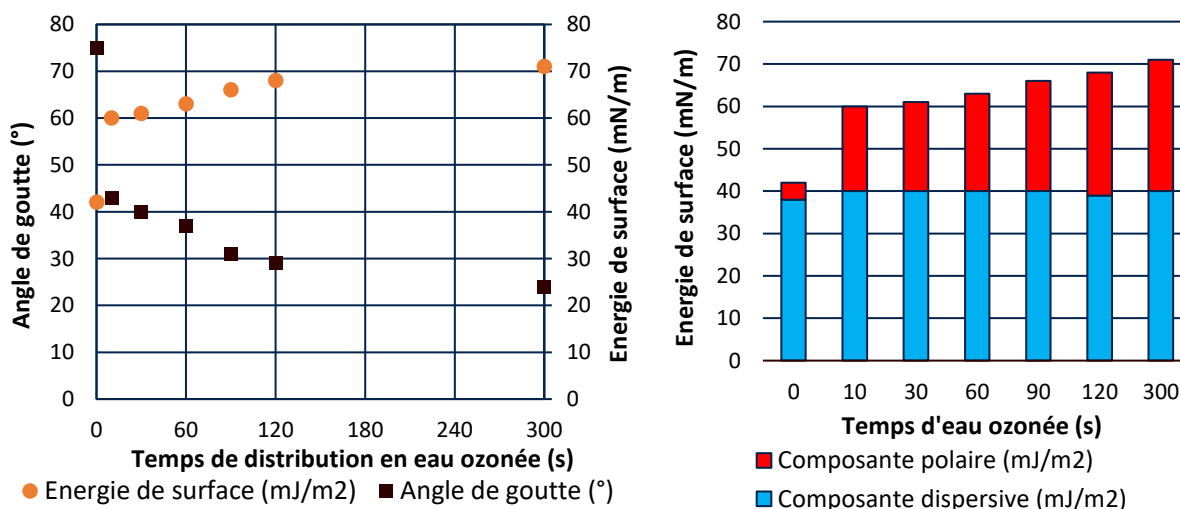
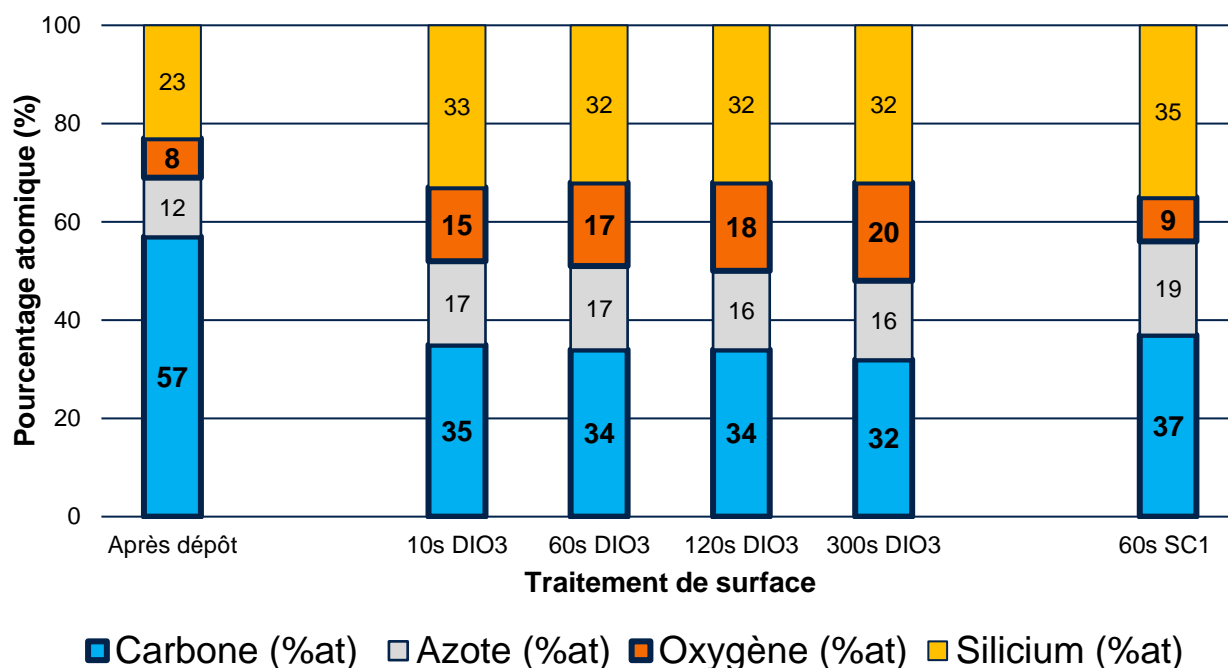


Figure 19 : Evolution de l'angle de contact, de l'énergie de surface (méthode Fowkes) et des composantes dispersive et polaire de l'énergie de surface du SiCN en variant le temps de distribution en eau ozonée – une semaine d'attente entre dépôt et traitement de surface

Le temps de traitement à l'eau ozonée permet ainsi de moduler la baisse de l'énergie de surface et de l'angle de contact des films minces. Les films minces de SiCN, oxydés par le traitement à l'eau ozonée sont appropriés pour évaluer l'existence d'une éventuelle énergie de surface limite au retrait du film de résine par la distribution d'ammoniaque. Le mécanisme d'oxydation de ces surfaces fait l'objet du prochain paragraphe.

### II.1.B. Etude XPS de l'oxydation des films minces de SiCN, de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et de carbone amorphe par distribution d'eau ozonée

**Analyse des films de SiCN :** Des surfaces de SiCN ayant subi différents traitements de surface ont été analysées par XPS. L'analyse des spectres XPS a permis de suivre l'évolution de la composition atomique de ces surfaces, dont les résultats sont récapitulés dans la Figure 20.



Traitement de surface	Carbone – C1S (%at)	Azote – N1S (%at)	Oxygene – O1S (%at)	Silicium – Si2p (%at)
Après dépôt	57	12	8	23
10 secondes DIO3	35	17	15	33
60 secondes DIO3	34	17	17	32
120 secondes DIO3	34	16	18	32
300 secondes DIO3	32	16	20	32
Standard Clean 1 (60s-1/2/80-55°C)	36	18	10	36

Figure 20 : Evolution de la composition atomique des surfaces de SiCN en fonction du traitement de surface obtenue par l'analyse des spectres XPS – une semaine d'attente entre dépôt et traitement de surface

On peut noter que la surface de SiCN contient de l'oxygène avant les traitements de surface. L'oxydation de certaines liaisons du SiCN à l'air ambiant est thermodynamiquement favorable, bien que la cinétique de ces réactions n'ait pas été étudiée. Expérimentalement, on observe que plus le temps d'attente entre le dépôt du film de SiCN et le traitement à l'eau ozonée est long, moins la diminution de l'angle de contact due à ce traitement est importante. Ainsi si le dépôt du SiCN et une distribution d'eau ozonée de 60s sont enchaînées, on obtient des angles de contact inférieurs à 20°. Cela suggère que l'oxydation native du SiCN ralentit la réaction avec l'ozone, mais aucune étude plus approfondie n'a été réalisée sur ce point.

La comparaison entre les spectres XPS des films de SiCN ayant reçu un traitement à l'eau ozonée pendant 60s et après dépôt montre une augmentation de la teneur en oxygène, azote et silicium. De plus on constate un élargissement du pic de silicium à hautes énergies comme souligné dans la [Figure 21](#).

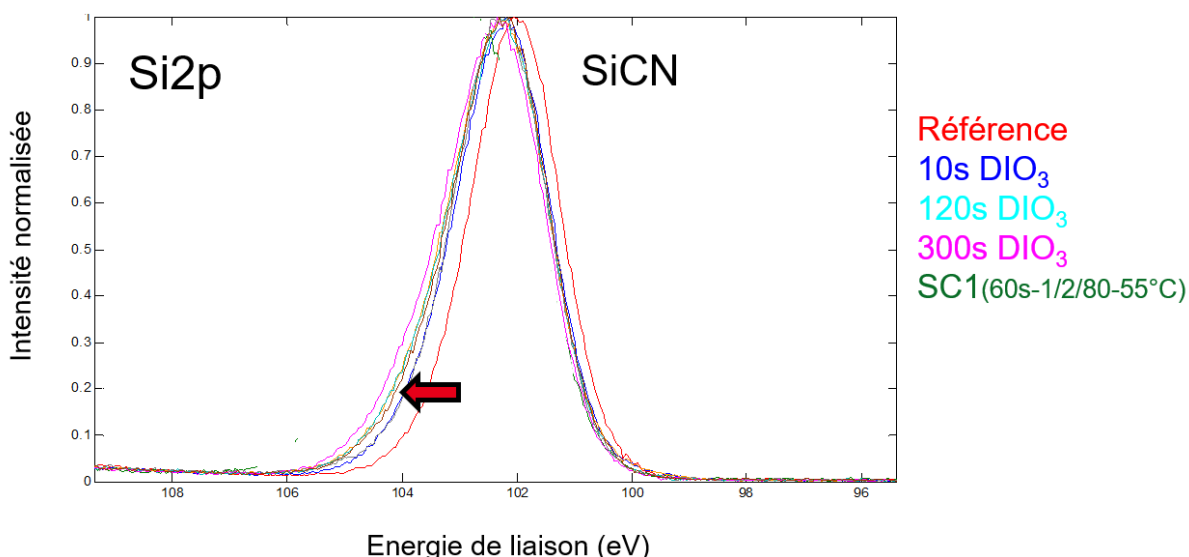


Figure 21 : Pic Si2p normalisé d'un film de SiCN après dépôt et après distribution d'eau ozonée

Cette augmentation de la teneur en oxygène se fait principalement au détriment de la teneur en carbone de la surface des films. On peut supposer que les liaisons Si-C sont oxydées par le traitement à l'eau ozonée, et que l'eau ozonée a retiré une partie de la contamination carbonée de la surface. Néanmoins la seule oxydation des liaisons Si-C n'est pas suffisante pour expliquer la chute de la teneur en carbone et celle de l'angle de contact de la surface avec l'augmentation du temps de traitement à l'eau ozonée. En effet, avec l'augmentation du temps d'eau ozonée, la position du pic du silicium ne change pas. Un mécanisme complémentaire est donc en jeu.

Les compositions atomiques des plaques traitées avec de l'eau ozonée sont toutes similaires. La comparaison entre la surface ayant reçu 10 secondes et celle ayant reçu 300 secondes de traitement chimique indique que l'oxydation de la surface se produit principalement dans les premières secondes de la distribution d'eau ozonée, et n'est que légèrement affectée par le reste de la durée d'eau ozonée.

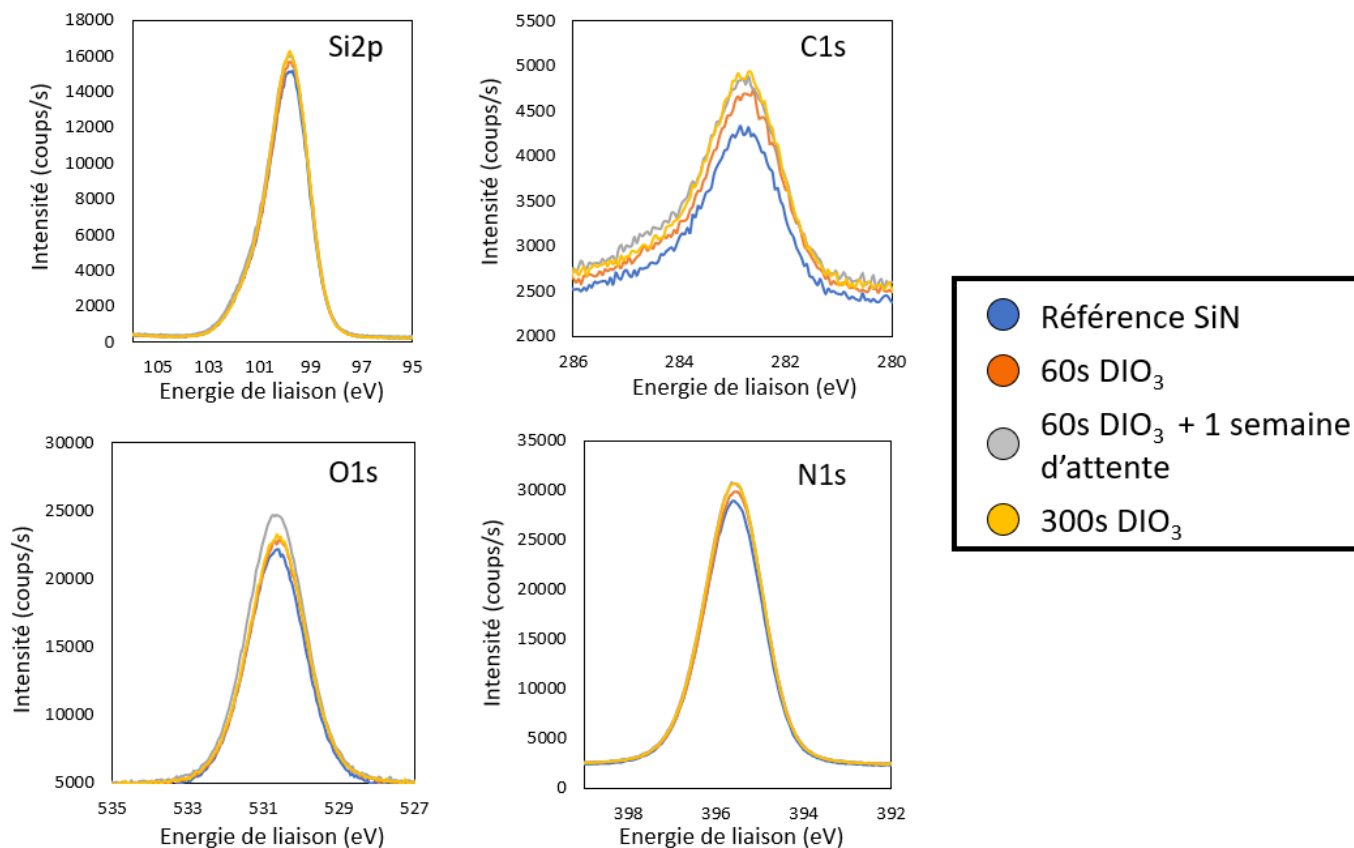
La distribution de la solution de SC1 a un impact différent sur la surface de SiCN. Alors que la teneur en carbone diminue, seule la teneur en silicium et en azote augmente, sans augmentation de la teneur en oxygène. Ainsi, ce traitement ne semble pas créer de couche d'oxyde mais il attaque les liaisons carbonées de la surface.

Les études antérieures ont fourni des analyses des liaisons chimiques présentes dans les films de SiCN [27] [28]. Il existe de nombreuses liaisons à considérer lors de la déconvolution des spectres du SiCN. Par exemple, B.P. Swain considère les liaisons C-Si, C=C, C-C, C-N et C-O pour le pic C1S [28]. D'autres liaisons sont également envisageables. Le suivi des liaisons de surface avec la distribution d'eau ozonée afin de comprendre les mécanismes d'oxydation est donc complexe. Le choix a été fait d'étudier des surfaces similaires au SiCN et permettant d'effectuer des déconvolutions de spectres XPS moins complexe afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.

L'analyse de la [Figure 20](#) a permis d'émettre l'hypothèse que la principale modification de la surface du SiCN était liée à la réaction des liaisons carbonées avec l'eau ozonée. L'étude

de l'impact de l'eau ozonée sur une surface de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  permettra de vérifier cette hypothèse tout en permettant une déconvolution moins complexe que celle des spectres XPS du  $\text{SiCN}$ .

**Analyse des films de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  :** La Figure 22 présente les spectres XPS obtenus sur des films de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  après dépôt et après distribution d'eau ozonée.



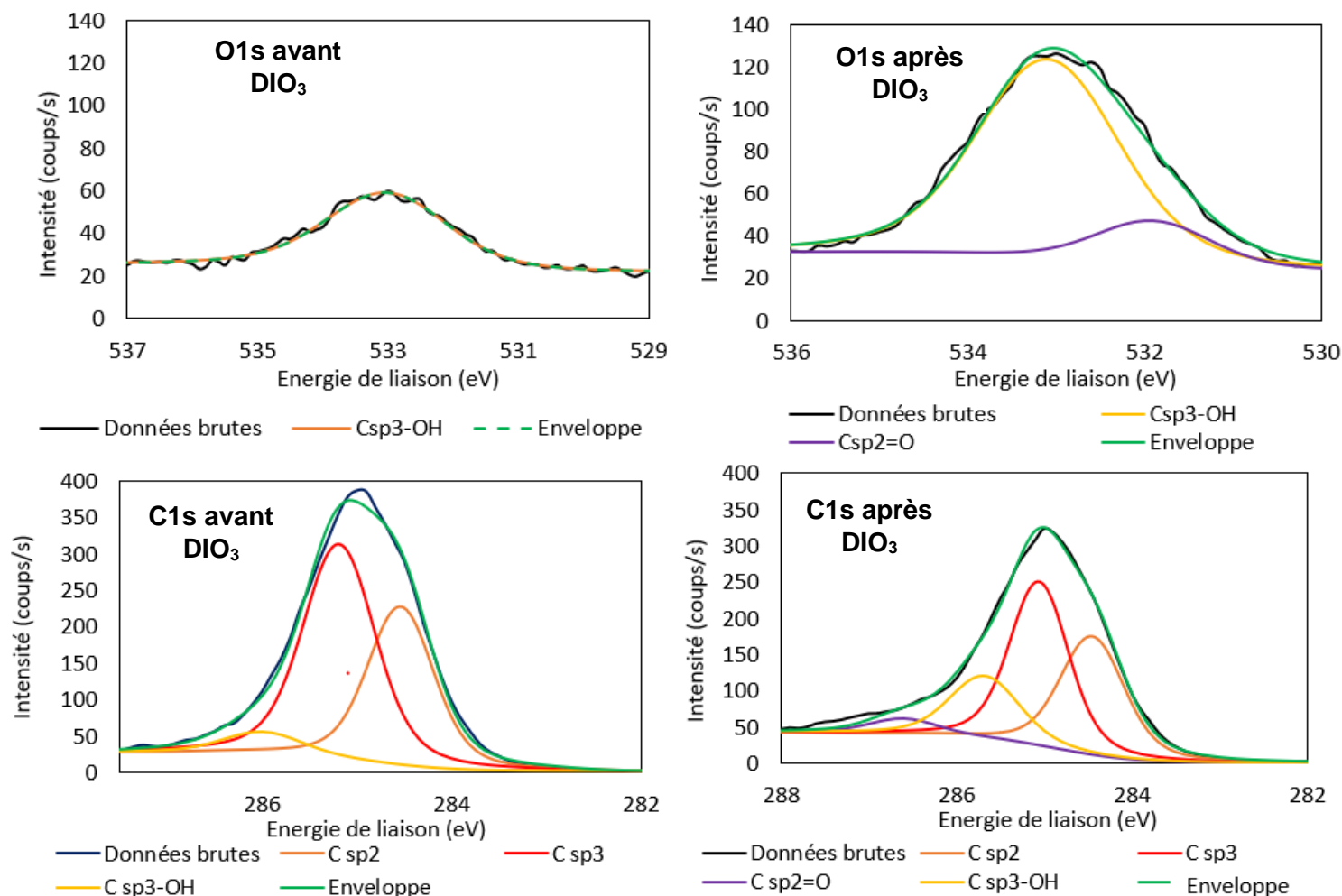
Traitement de surface	Azote – N1s (%at)	Oxygene – O1s(%at)	Silicium – Si2p (%at)		Carbone – C1s (%at)		
			Si-N	O-Si-N	C-C	C-O	C=O
Après dépôt	39.5	21.0	27.0	6.5	4.5	1.0	0.5
60 secondes DIO3	39.5	21.0	26.5	7.0	4.5	1.0	0.5
60 secondes DIO3 + 1 semaine oxydation air	40.0	20.5	27.0	6.0	5.0	1.0	0.5
300 secondes DIO3	39	21.5	26.0	7.0	5.0	1.0	0.5

Figure 22 : Spectres XPS obtenus sur des films minces de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  avant et après dispense d'eau ozonée, et évolution de la composition atomique associée à ces spectres

Le pic du carbone présent sur ces échantillons peut être attribué à une contamination de surface plutôt qu'à des liaisons au sein du film. En effet le carbone n'a pas de raison d'être présent au sein de ces films de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , et la contamination carbonée est commune et connue pour des surfaces qui ne sont pas conservées sous vide. La quantification atomique associée à ces spectres confirme que ces surfaces ont une composition similaire malgré les différences de traitement de surface. On ne constate notamment pas d'augmentation de la présence de l'oxygène, contrairement aux observations faites sur  $\text{SiCN}$ . Les liaisons en surface du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ne sont donc pas modifiées par la distribution en eau ozonée. Ce résultat est cohérent avec l'absence d'évolution de l'angle de contact du film de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  avec la dispense d'eau ozonée montrée en Figure 18, l'énergie de surface reste aussi inchangée à  $72\text{mJ par m}^2$ . Cela

confirme que seules les liaisons carbonées du SiCN sont potentiellement oxydées par le traitement à l'eau ozonée. L'analyse de l'oxydation de la surface des films de carbone amorphe par l'eau ozonée permettra d'identifier les liaisons impliquées dans l'oxydation du carbone amorphe, et donc de mieux comprendre les mécanismes d'oxydation du SiCN.

**Analyse des films de carbone amorphe :** La Figure 23 présente les spectres XPS obtenus sur des films de carbone amorphe après dépôt et après traitement par eau ozonée.



Echantillon	C sp <sub>2</sub> (%at)	C sp <sub>3</sub> (%at)	C sp <sub>3</sub> -O (%at)	C sp <sub>2</sub> =O (%at)	O-C (%at)	O=C (%at)
Après dépôt	28	54	8	0	10	0
Après 60 seconds DIO <sub>3</sub>	21	39	15.5	5.5	15	4

Figure 23 : Spectres XPS obtenus sur des films minces de carbone amorphe avant et après dispense d'eau ozonée, et évolution de la composition atomique associée à ces spectres

Le spectre du pic C1s est déconvolué en deux composantes : les liaisons C sp<sub>2</sub> à 284,5 ± 0.1 eV, et C sp<sub>3</sub> à 285,1 ± 0.1 eV et des groupes oxygénés tels que les groupes C sp<sub>3</sub>-OH à 285,8 ± 0.3 eV et Csp<sub>2</sub>=O à 286,3 ± 0.3 eV. Quant aux spectres O1s, ils indiquent deux composantes attribuées aux groupes C sp<sub>2</sub>=O à 532,9 ± 0.3 eV et C sp<sub>3</sub>-OH à 533,2 ± 0.3 eV [29] [30]. La quantité de groupes oxygénés obtenue à partir du spectre C1S est en relativement bonne concordance avec la quantité respective obtenue à partir du spectre O1s. L'évolution du pic O1s lors du traitement à l'eau ozonée souligne la formation d'une couche d'oxyde à la surface du carbone amorphe. Dans la littérature, le mécanisme proposé pour

l'oxydation du carbone amorphe par l'ozone est la rupture des liaisons C=C et la formation des espèces carboxyle -COOH. Nos résultats soulignent la création de liaisons C=O et C-O [31] à partir des liaisons C-sp<sup>2</sup> et C-sp<sup>3</sup>.

**Conclusion :** Les analyses XPS des films de carbone amorphe et de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ont permis de préciser nos conclusions concernant l'oxydation des films de SiCN par la distribution d'eau ozonée. Il a été observé que certaines liaisons carbonées sont oxydées. Les liaisons Si-C s'oxydent en liaisons Si-O lors des premières secondes de la distribution. Les liaisons Csp<sup>2</sup> et Csp<sup>3</sup> s'oxydent en liaisons C-O et C=O tout au long de la distribution. Cette interprétation des spectres XPS est cohérente avec l'évolution de l'angle de contact du SiCN présentée en [Figure 19](#), avec une diminution rapide lors des premières secondes de la distribution suivie d'une diminution plus lente avec l'augmentation du temps de distribution. Ainsi, le traitement à l'eau ozonée peut être utilisé pour augmenter l'énergie de surface et moduler l'angle de contact des surfaces carbonées.

## 2. Détermination de l'énergie de surface limite pour le retrait du film de résine

Les plaques de SiCN ont été utilisées après leur oxydation à l'eau ozonée afin de valider l'existence et de déterminer l'énergie de surface limite du retrait du film de résine. Le traitement à l'eau ozonée, l'étalement de la résine et la distribution d'ammoniaque diluée sont effectués successivement dans la même journée. Le retrait du film est évalué visuellement puis mesuré par ellipsométrie. En augmentant le temps de distribution d'eau ozonée, l'énergie de surface du SiCN augmente. Ce test est ensuite reproduit en augmentant progressivement le temps de distribution. La mesure de l'énergie de surface est effectuée sur une plaque témoin ayant reçu uniquement la distribution d'eau ozonée. La [Figure 24](#) récapitule les résultats obtenus.



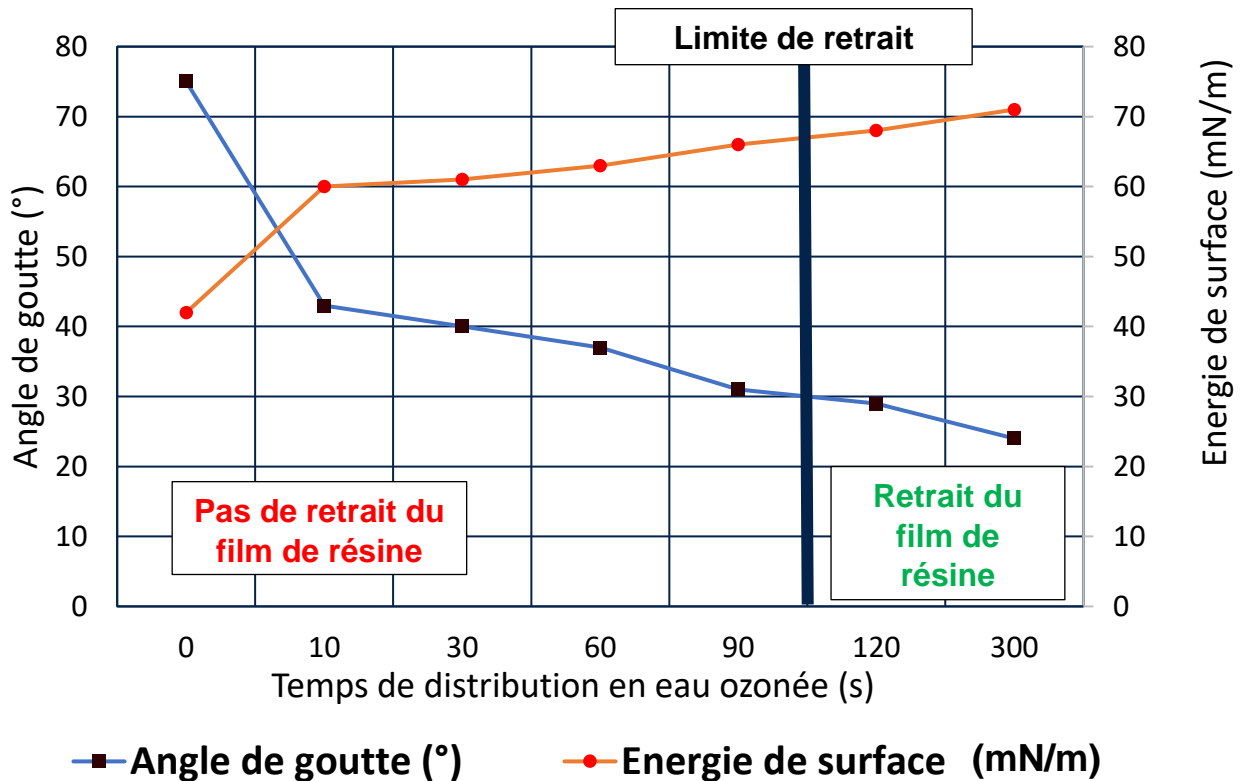


Figure 24 : Evaluation du retrait du film de résine par distribution d'ammoniaque diluée en fonction de l'évolution de l'angle de contact et de l'énergie de surface du SiCN

L'énergie de surface limite est de 66mN/m. La confirmation de l'existence de cette limite valide les hypothèses effectuées en introduction de cette section. Cette valeur est une information essentielle sur le plan industriel pour ce procédé puisque seules les surfaces dont l'énergie de surface dépasse 66mN/m pourront espérer être nettoyées avec cette technique. Par ailleurs, l'existence de cette valeur limite constitue un réel inconvénient pour le procédé. En effet, de nombreuses surfaces utilisées en microélectronique ont des énergies de surface inférieures à cette limite, notamment les matériaux résistifs [32].

La validité de cette limite a été renforcée par les différents tests effectués ultérieurement sur divers matériaux et préparations de surface. Parmi ceux-ci, on peut mentionner les films de carbone amorphe, de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , de tungstène et d'oxyde de silicium. Ces évaluations ont permis de conclure que l'angle de goutte est un paramètre suffisant pour prédire du retrait ou non du film de résine. En effet, un angle de goutte limite de  $30^\circ$  a également été déterminé par les travaux menés sur le SiCN.

Cette limite a pour l'instant été évaluée avec une distribution d'ammoniaque effectuée via l'équipement DNS SU3100, soit une dispense au centre de la plaque qui est en rotation. On peut donc s'interroger sur l'impact du mode de distribution de la solution de nettoyage sur cette valeur limite.

Pour cela des plaques de SiCN ayant reçu différents temps d'eau ozonée sont ici immergées pendant 60 secondes dans un bac contenant 6L d'ammoniaque diluée avec une dilution volumique d'un volume d'ammoniaque pour 34 d'eau. Dans ce cas, la limite en angle de goutte a également été estimée de l'ordre de  $30^\circ$ . Cette absence de variation de la limite de retrait de la résine tend à montrer que les forces en jeu lors du retrait ne dépendent pas du mode de distribution de la solution de nettoyage. La principale différence entre ces deux modes de distribution est l'écoulement de l'ammoniaque au niveau de la résine. Cet écoulement est induit par la rotation de la plaque sur la DNS SU3100 mais est a priori moins

importante dans un mode d'immersion de la plaque. Cette observation tend donc à confirmer l'hypothèse selon laquelle la fissuration et la délamination du film de résine sont initiées par l'étalement de la solution d'ammoniaque au niveau de l'interface avec le substrat.

Cette section a décrit la méthodologie employée pour démontrer l'existence d'une énergie de surface limite au retrait du film de résine et pour en déterminer sa valeur.

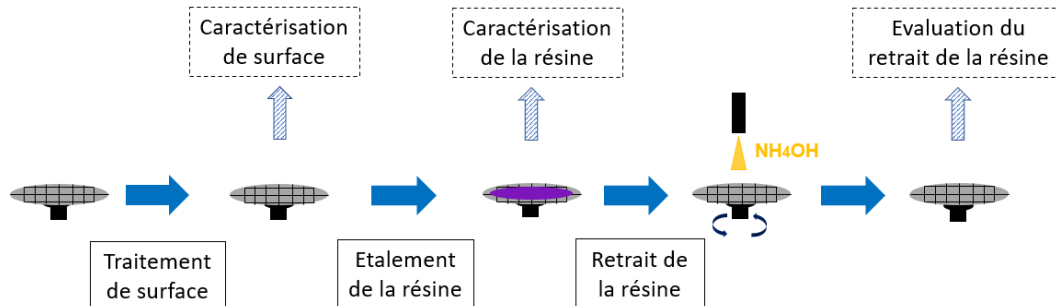
Les films minces de SiCN et leur oxydation par la dispense d'eau ozonée ont été utilisés dans ce but. Le temps de distribution d'eau ozonée permettant de faire varier l'énergie de surface. Les mécanismes d'oxydation de cette surface ont été proposés à partir de l'analyse par XPS, en parallèle avec l'étude des films de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et de carbone amorphe.

En étalant la résine sur ces substrats de différentes énergies de surface puis en effectuant la distribution d'ammoniaque diluée on a pu déterminer à partir de quelle valeur d'énergie de surface le retrait de la résine n'était plus effectif. Cette limite a été établie à environ 66mN/m, ce qui signifie que l'on peut retirer le film de résine de la plaque uniquement si la surface de la plaque possède une énergie supérieure à cette valeur.

Les différentes surfaces évaluées tout au long de ces travaux ont confirmé la validité de cette limite. La mesure en angle de goutte, plus facilement accessible que la mesure de l'énergie de surface, s'avère être une information pertinente pour juger si le retrait de la résine est possible ou non. Cet angle de goutte limite est de 30°.

### III. Etalement de la résine et distribution d'ammoniaque diluée sur les surfaces structurées

Cette section présente l'évaluation de l'étalement et le retrait du film de résine étalé sur des surfaces structurées. On comparera ces résultats à ceux obtenus sur surface plane. Deux types de motifs ont été évalués : les tranchées et les grilles des futurs transistors.



#### 1. Les tranchées

Les résultats présentés dans cette sous-section ont été obtenus dans le cadre d'un travail conjoint entre STMicroelectronics et l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN). La préparation des échantillons a été faite à STMicroelectronics tandis que les caractérisations ont été réalisées à l'IEMN par Abbas Salhab.

##### III.1.A. Description des tranchées

Les plaques utilisées dans cette étude sont composées d'un réseau de tranchées gravées dans le silicium. Ce réseau de tranchées est représenté en Figure 25 (a), où les zones marron correspondent aux tranchées et les zones noires aux piliers de silicium. Les tranchées ont une largeur de 200 nanomètres et une profondeur de 10 microns, ce qui en fait des tranchées profondes avec un facteur de taille, soit le rapport de la largeur de la structure par sa longueur, de 50. On peut donc anticiper que l'étalement et le retrait du film de résine dans ces structures constitueront un défi. Sur la face avant de la plaque on trouve trois couches composées respectivement de 7.5nm d'oxyde de silicium, de 55nm de nitrure de silicium et de 80nm d'oxyde de silicium empilées comme le montre la Figure 25 (b).

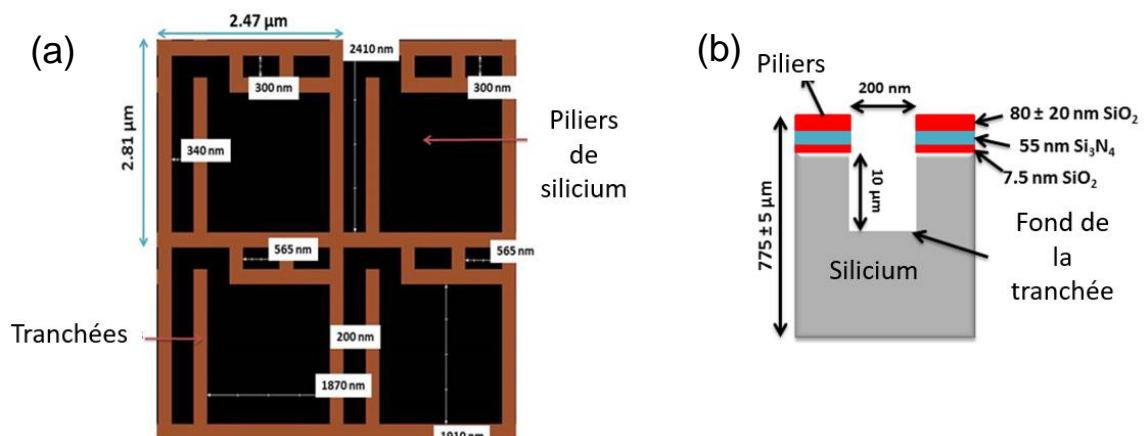


Figure 25 : Image du réseau de tranchées utilisé (a) et schéma en coupe d'une tranchée (b) – schémas de Abbas Salhab

Une préparation de surface avec une solution de SC1 est effectuée avant l'utilisation de ces plaques. Les tranchées possèdent donc un caractère hydrophile qui favorise le retrait de la résine sur surface plane d'après les résultats obtenus dans la section précédente.

### III.1.B. Méthode d'évaluation de la présence de résine

La caractérisation du remplissage de ces tranchées a été faite selon deux méthodes par Abbas Salhab :

- Par réflectométrie acoustique : une mesure du coefficient de réflexion d'ondes à ultra-haute fréquence permettant d'évaluer l'étalement de la résine au fond de la tranchée. Un mouillage total correspond à un facteur de 1, une absence de résine au fond de la tranchée à un coefficient de 0, et un coefficient compris entre 0 et 1 à un mouillage partiel du fond de la tranchée par la résine. [33]
- Par un faisceau d'ions focalisés combiné à un microscope électronique à balayage FIF-MEB.

Ces deux techniques sont explicitées plus en détail en [section VI](#), l'annexe de ce chapitre

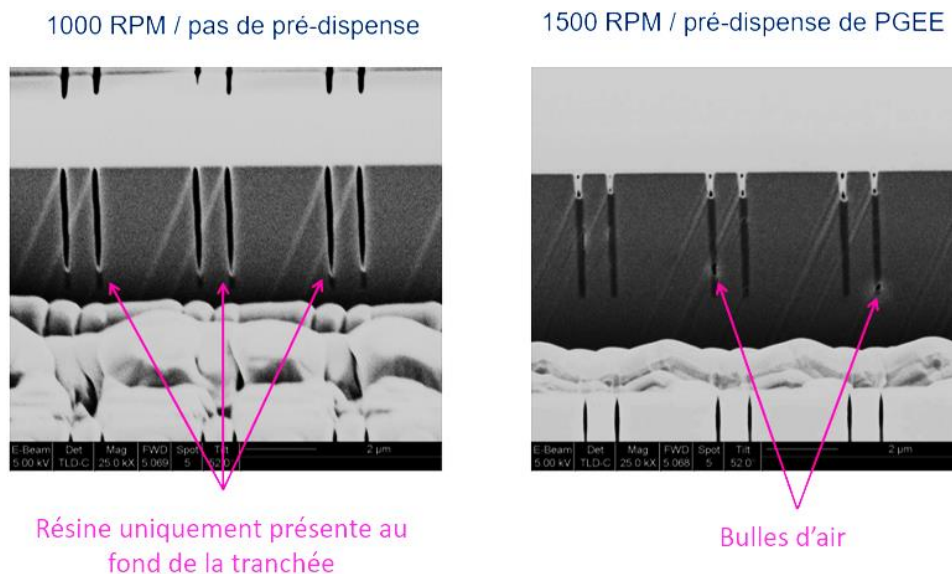
### III.1.C. Résultats

Les mesures de réflexion des ondes acoustiques ont été faites sur six zones distinctes. Différentes conditions d'étalement de la résine ont été testées, en variant la vitesse de rotation et la pré-dispense d'un solvant utilisé en lithographie, le PGEE ou Propylène Glycol mono Ethyl Ether. Les coefficients de mouillage moyens obtenus sur plusieurs dizaines de tranchées pour chaque condition sont indiqués en [Figure 26](#).

Vitesse de rotation utilisée	Pré-dispense de PGEE	Coefficient de mouillage obtenu
1000 tours par minute	Non	0.7
1500 tours par minute	Non	0.9
1500 tours par minute	Oui	0.95

*Figure 26 : Coefficient de mouillage obtenu pour l'étalement de la résine standard dans des tranchées*

Les coefficients de mouillage obtenus dans les trois conditions d'étalement testées indiquent que le mouillage est partiel au fond des tranchées, car strictement compris entre 0 et 1. Néanmoins on constate une augmentation du coefficient de mouillage avec l'augmentation de la vitesse de rotation et la pré-dispense d'un solvant. Cette évolution est corroborée par les images MEB présentées en [Figure 27](#).



*Figure 27 : Images MEB obtenues des tranchées après étalement de la résine*

Dans le cas de l'étalement à 1000 tours par minute sans pré-dispense de solvant, la résine n'est présente qu'au fond des tranchées. En revanche, dans le cas d'un étalement à 1500 tours par minute avec pré-dispense de PGEE, la résine est présente dans toute la tranchée, mais des bulles d'air sont également observées. Ces résultats indiquent que le processus

d'étalement du film de résine sur ces motifs nécessite d'ajuster les paramètres d'étalement pour obtenir une couverture uniforme sans formation de bulles d'air.

De plus, il a été observé au MEB que la distribution d'ammoniaque diluée sur ces plaques ne permet pas le retrait du film de résine de ces tranchées. Plusieurs possibilités peuvent être envisagées pour expliquer cette différence avec le cas d'un substrat plan :

- Dans cet espace restreint, l'organisation du film de résine proposée sur substrat plan ne serait plus valable. La proportion de polymère soluble pourrait ne pas être suffisante pour qu'il se positionne à l'interface avec le silicium.
- La contrainte nécessaire au retrait des morceaux de résine nécessite d'être normale au fond de la tranchée, ce que l'étalement du liquide ne permet pas.
- Enfin une dernière hypothèse est que la préparation de surface SC1 n'a pas rendu les tranchées hydrophiles en raison du caractère étroit de ces structures, qui pourraient limiter la réaction d'oxydation du silicium en faisant apparaître des problématiques de transfert des produits de réaction ou de réactifs.

Dans tous les cas, le retrait du film de résine dans ces tranchées s'avère donc difficile et nettement plus complexe que le cas d'un substrat plan.

## 2. Evaluation sur des grilles de transistors

Ces différents motifs ont été introduits en [section II](#) du chapitre 2. Les plaques sont préparées par un traitement « HF-SC1 » avant les différents tests. Les surfaces de silicium sont donc hydrophiles dans ce cas.

### III.2.A. Observations MEB après étalement de la résine standard

La hauteur des grilles est de 189nm, donc environ deux fois supérieure à l'épaisseur du film de résine standard étalé à 1000 tours par minute dont l'épaisseur sur substrat plan est de 94nm. Ceci explique que les grilles soient encore visibles après l'étalement du film comme montré en [Figure 28](#).

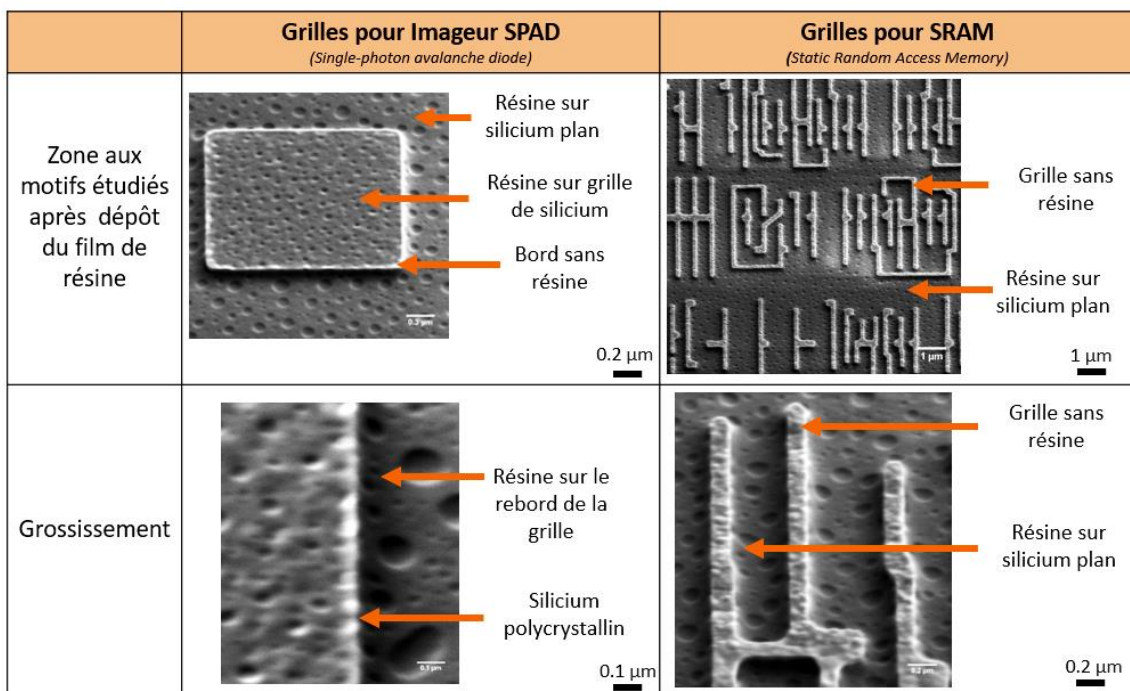


Figure 28 : Images MEB de grilles pour imageur SPAD et SRAM après étalement du film de résine standard



Dans le cas des grilles pour imageur SPAD, on observe la présence de résine sur la grille, ce qui n'est pas le cas pour les grilles SRAM. Cette différence s'explique par la plus grande surface des grilles pour imageur SPAD, comme illustré par la [Figure 29](#). Lors de la formation du film de résine, la solution située aux bords des grilles va rester cohérente avec la solution située au niveau du substrat de silicium. A mesure que le solvant s'évapore, l'épaisseur de la solution diminue, ce qui entraîne un transfert de solution du motif vers le substrat de silicium par capillarité. Les contraintes résultant de l'amincissement de la solution finiront par dépasser la tension de surface du film de solution ce qui entraînera une séparation du volume situé du dessus des motifs. Dans le cas des grilles SRAM, la largeur des grilles permet à l'ensemble de la solution située au-dessus des grilles de migrer vers le silicium plan avant que la rupture ne se produise. Cela n'est pas le cas pour les grilles pour imageur SPAD. Le silicium polycristallin n'est visible qu'au niveau des bords des grilles, là où la rupture de la solution s'est produite.

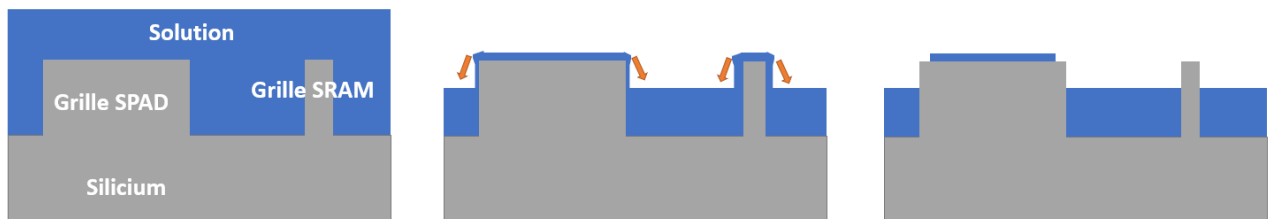


Figure 29 : Schémas illustrant les étapes de la formation du film de résine sur des grilles de silicium

### III.2.B. Observation MEB après distribution d'ammoniaque diluée

La distribution d'ammoniaque diluée entraîne des conséquences différentes sur ces deux types de grille comme l'illustre la [Figure 30](#). Aucun résidu de résine n'est visible au niveau des grilles pour imageur SPAD. Tandis que le film de résine est inchangé pour les grilles SRAM.

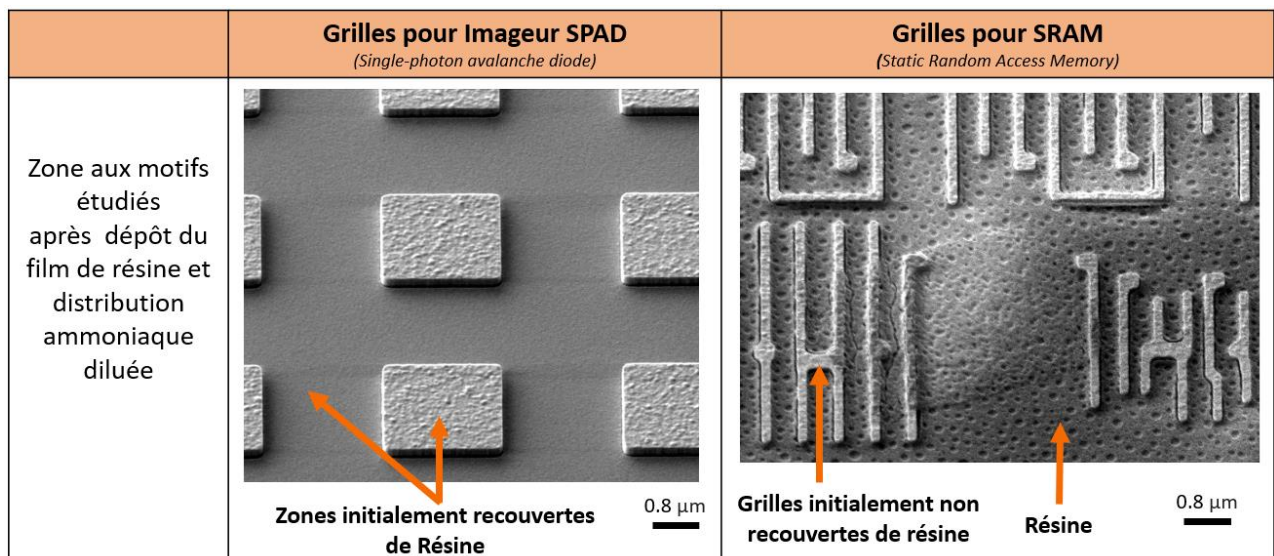


Figure 30 : Images MEB de grilles pour imageur SPAD et SRAM après étalement du film de résine standard et distribution d'ammoniaque diluée

Cette différence s'explique par la densité des motifs qui est significativement plus élevée pour les grilles SRAM par rapport aux grilles SPAD. Chaque grille présente quatre interfaces avec le film de résine, nécessitant la rupture de ces interfaces pour entraîner la délamination. Par rapport au cas d'un étalement sur silicium plan, une contrainte plus importante est requise pour provoquer la délamination en raison de cette augmentation du nombre d'interfaces à rompre. On a vu que les morceaux de résine délaminant sur silicium



plan sont de l'ordre de  $10^5 \mu\text{m}^2$ . Dans le cas des grilles SRAM, un morceau de résine de cette taille représenterait la rupture de plusieurs centaines d'interfaces supplémentaires.

Des tests de retrait du film ont été réalisés en modifiant les conditions de distribution de la solution d'ammoniaque diluée. Différents paramètres ont été ajustés, tels que le temps de distribution qui a été augmenté de 60 à 300 secondes, la rotation passant de 800 à 1500 tours par minute, ainsi que le débit augmenté de 2L/min à 4L/min et la dilution réduite à quatre volumes d'ammoniaque pour 68 d'eau. Ces nouvelles conditions ont permis d'observer l'initiation de la délamination au niveau des bords des grilles SRAM, là où le film possède un bord libre. Cette délamination est précédée d'une fissuration de la résine observable sur les images MEB de la [Figure 31](#). Cette fissuration est cohérente avec les observations faites sur silicium plan.

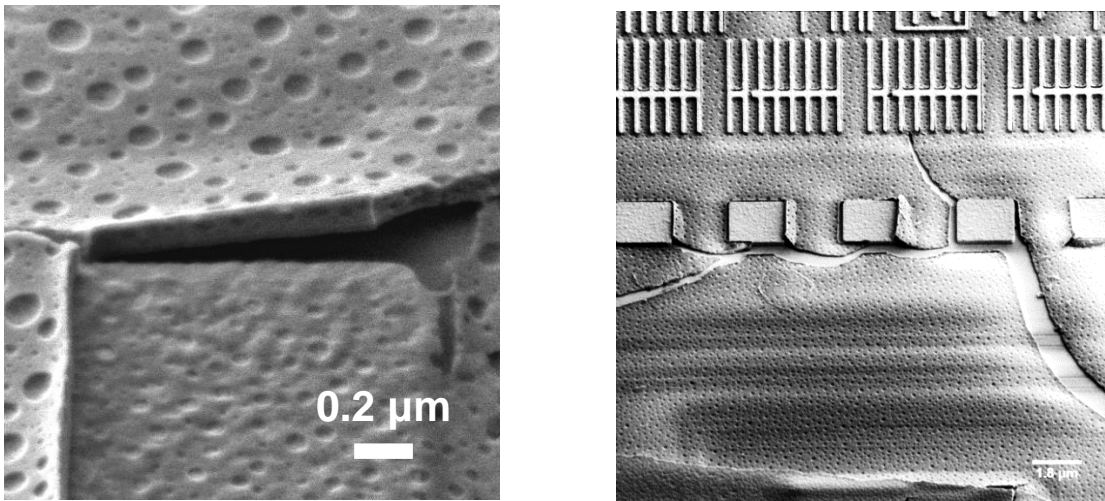


Figure 31 : Images MEB de la fissuration du film au niveau de zones recouvertes de grilles SRAM

Ces morceaux délaient puis sont retirés par le débit de liquide et la rotation de la plaque. Lors du séchage de la plaque certains de ces morceaux peuvent se redéposer sur la plaque, comme c'est le cas sur les images MEB de la [Figure 32](#).

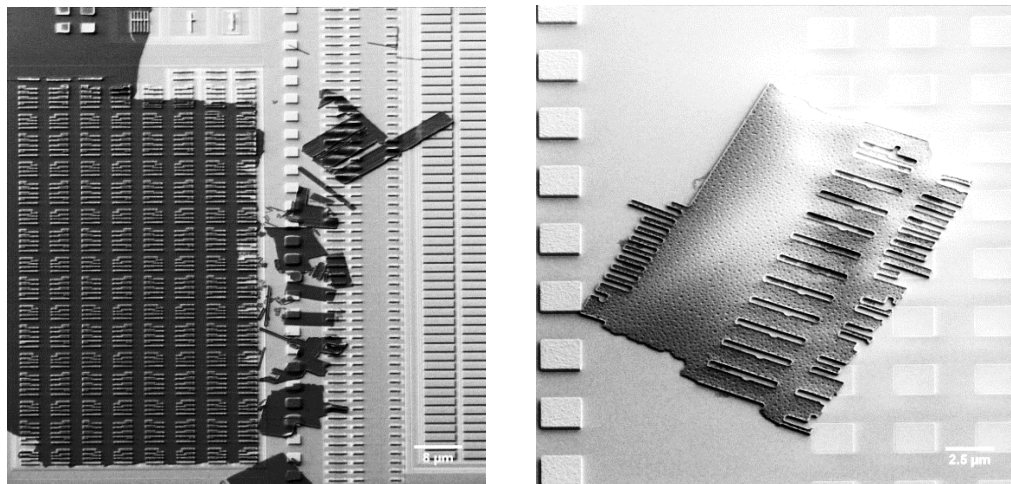


Figure 32 : Images MEB de morceaux de résine retirés puis redéposés sur la plaque lors du séchage de la solution d'ammoniaque

On peut distinguer la forme des motifs qui étaient initialement situés au niveau de ces morceaux. Leur surface est moins importante que celle des morceaux observés sur silicium plan. La géométrie des grilles SRAM limite la présence de bord libre et donc la délamination comme illustré par l'image MEB de la [Figure 33](#).

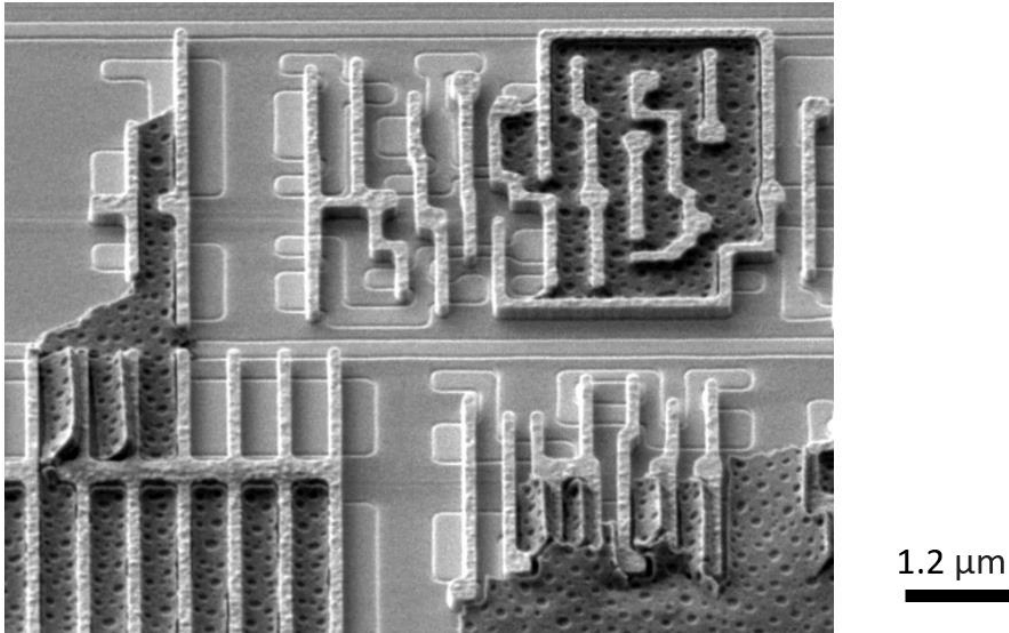


Figure 33 : Images MEB du film de résine au niveau des grilles SRAM après initiation du retrait

Cette section présente les observations relatives à l'étalement et au retrait du film de résine au niveau de motifs de type tranchée et grille. Dans ces deux cas, on constate des différences avec le silicium hydrophile plan.

L'étalement de la résine ne se fait pas dans l'ensemble de la tranchée profonde de 10 microns et des bulles d'air subsistent. Cependant, l'augmentation de la vitesse de rotation lors de l'étalement, ou l'ajout d'une pré-dispense de solvant permet de réduire ces défauts. Néanmoins, la distribution d'ammoniaque diluée n'entraîne pas le retrait sur de tels motifs.

L'épaisseur de la résine standard ne permet pas la couverture complète de la partie supérieure des motifs évalués. Le retrait du film de résine est conditionné par la densité des grilles, qui augmente le nombre d'interfaces à rompre pour délaminer le film.

La présence de motifs constitue donc un obstacle au retrait du film de résine. Des ajustements sur les paramètres d'étalement, de retrait ou de la formulation du film sont nécessaires pour que ce procédé soit potentiellement efficace sur ce type de plaque.

## IV. Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis de mettre en évidence les facteurs qui font que le retrait de la résine par la dispense d'ammoniaque diluée sur surface plane dépend de la surface d'étalement. Il a été démontré que le retrait du film n'est possible que sur des surfaces présentant une forte énergie de surface. Trois raisons ont été identifiées pour expliquer cette dépendance :

- Le polymère soluble se positionne préférentiellement à l'interface avec un substrat hydrophile. Cela réduit la surface à délaminer lors du retrait.
- L'énergie d'adhérence du polymère non soluble est plus importante avec des substrats à faible énergie d'interface.
- La force initiant la délamination est l'étalement du liquide à l'interface avec le silicium. La force sera plus importante dans le cas d'une surface hydrophile, soit à forte énergie de surface.

Une énergie de surface limite a été identifiée à partir de l'oxydation des films de SiCN par la distribution d'eau ozonée. Cette oxydation entraîne une augmentation de l'énergie de surface avec le temps de dispense d'eau ozonée. L'analyse des films de carbone amorphe et de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a permis de comprendre les mécanismes de cette oxydation. Ce sont les liaisons Si-C qui sont oxydées lors des premières secondes de distribution, suivies d'une oxydation progressive des liaisons constituées de deux atomes de carbone. La limite déterminée est de 66mN/m, ce qui signifie que l'on peut retirer le film de résine de la plaque si la surface de la plaque possède une énergie supérieure à 66mN/m. La limite équivalente en angle de contact est de 30°.

La présence de motifs comme des grilles ou des tranchées est défavorable au retrait du film de résine. La densité des grilles est notamment un paramètre important conditionnant le retrait de la résine. Des ajustements sur les paramètres d'étalement, de retrait ou de la formulation du film sont nécessaires pour que ce procédé soit potentiellement efficace sur ce type de plaque.

## V. Références

1. *An interfacial instability in a transient wetting layer leads to lateral phase separation in thin spin-cast polymer blend films.* **S.Y. Heriot and R.A.L. Jones.** : Nature materials, 2005, Vol.4, p782-786.
2. *Visualizing Surface Phase Separation in PS-PMMA Polymer Blends at the nanoscale.* **D.Mrdenovic, D.Abbott, V.Mougel, W.Su, N.Kumar and R.Zenobi.** American Chemical Society - Applied Materials and Interfaces, 2022, Vol. 14, p14938-14945.
3. *A solution concentration dependent transition from self-stratification to lateral phase separation in spin-cast PS:d-PMMA thin films.* **A.D.F. Dumbbar, P.Mokarian-Tabari, A.J. Parnell, S.J. Martin, M.W.A. Skoda and R.A.L. Jones.** : The European Physical Journal, 2010, Vol. 31, p369-375.
4. *Morphological Evolution with Spin-Cast Ultrathin Polymer Blend Films Clarified by a Freestanding Method.* **H. Zhang and S.Takeoka,** : Macromolecules, 2012, Vol. 45, p4315-4321.
5. *Analyse par ToF-SIMS de matériaux organiques pour les applications en électronique organique.* **T.Terlier.** : Thèse de doctorat - Université de Lyon, 2015,
6. *Organic Semiconductors/Insulator Polymer Blends for High-Performance Organic Transistors.* **W.H.Lee and Y.D.Park** : Semiconducting Polymers for Organic Electronic Devices, 2014, Vol. 4, p1057-1073.
7. *Vertical phase separation in spin-coated films of a low bandgap polyfluorene/PCBM blend-Effects of specific substrate interaction.* **C.M. Bjorstrom, S.Nilsson, A. Bernasik, A. Budkowski, M.Andersson, K.O. Magnusson and E. Moons.** : Applied Surface Science, 2007, Vol. 253, p3906-3912.
8. *Simulation of Surface-Directed Separation in a Solution-Processed Polymer/PCBM Blend.* **J.J.Michels and E.Moons.** : Macromolecules, 2013, Vol. 21, p8693-8701.
9. *Adhesion of polymers.* **F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox and P.J. Pigram.** : Progress in Polymer Science, 2009, Vol. 34, p948-968.
10. *Surface-Directed Spinodal Decomposition in Poly[3-hexylthiophene] and C61-Butyric Acid Methyl Esther Blends.* **Y. Vaynzof, D. Kabra, L. Zhao, L.L. Chua, U.Steiner and R.H. Friend.** : ACS Nano, 2010, Vol. 1, p329-336.
11. *Handbook of Semiconductor Silicon technology.* **W.C.O'Mara** : Noyes Publication, 1990.
12. *Mécanismes de croissance et caractérisation de films d'oxyde chimique sur faces (100) du silicium monocristallin : applications.* **S.Petitdidier.** Thèse de doctorat - Université Paris VI, 2002.
13. *Infrared Absorption Spectroscopy.* **K.Nakanishi and P.H. Solomon** : Holden Day - 2nd Edition, 1977, third edition.
14. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and charts,* **G.Socrates** : J.Wiley adns Sons, 2004.
15. *Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy: Quantitative XPS.* **A.G.Shard,** : Journal of Vacuum Science & Technology A, 2020, Vol. 38.
16. *Passivation des matériaux III-N de type GaN.* **S.Benrabah.** : Thèse de doctorat - Université de Lyon, 2021.
17. *Etalement des gouttes sur une surface plane : loi de Tanner.* **F.Ellie.** 2017
18. *Rupture et délamination de films minces.* **J.Berthelot** - Thèse de doctorat - Paris VI, 2014,
19. *Removal of Post Etch Residue on BEOL Low-k with Nanolift.* **Y. Akanishi, Q. T. Le and E.A.Sanchez** : Solid State Phenomena, 2021, Vol.314 p277-281.



- 20. Scalable Particle Removal for sub-5 nm Nodes.** Y.Yoshida, K.Akiyama, S.Zhang, D.Ueda, M.Inaba and H.Takahashi. : Solid State Phenomena , 2021, Vol.314 - p222-227.
- 21. Polymer phase separation on lattice patterned surfaces.** P.Andrew and W.T.S.Huck : Soft Matter, 2007, Vol. 3, p230-237.
- 22. Bonding of silicon wafers for silicon-on-insulator.** W. Maszara, G. Goetz, A. Caviglia and J.McKiterrick. : Journal of Applied Physics, 1988, Vol. 64. p4943-4950.
- 23. Total Room Temperature Wet Cleaning for Si Substrate Surface.** T.Ohmi, : Journal of The Electrochemical Society, 1996, Vol. 143, p2957-2964.
- 24. The Role of HO<sub>2</sub>- in SC1 Cleaning Solutions.** S. Verhaverbeke, J.W. Parker and C.F.McConnell. : Materials Research Society, 1997, Vol.477, p447-458.
- 25. Couples redox** - pcm13.free.fr/FAC/TP/tabledredox.pdf. consulté en septembre 2023.
- 26. UV/ozone treatment for adhesion improvement of copper/epoxy interface.** S.Bok, S.Lim and G.H.Lim. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, Vol. 46, p199-202.
- 27. FTIR analysis of a-SiCN:H films deposited by PECVD.** S.Peter, S.Bernutz, S.Berg and F.Richter. Vacuum, 2013, Vol. 98, p81-87.
- 28. Study of structural and electronic environments of hydrogenated amorphous silicon carbonitride (a-SiCN:H) films deposited by hot wire chemical vapor deposition.** B.P. Swain and N.M. Hwang. Applied Surface Science, 2008, Vol. 254, p5319-5322.
- 29. Comments on the XPS Analysis of Carbon Materials.** D.J.Morgan Journal of Carbon Research, 2021, Vol. 7, p51-54.
- 30. C sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> hybridisations in carbon nanomaterials – XPS and (X)AES study.** B. Lesiak, L. Kövér, J.Toth, J. Zemek, P. Jiricek, A. Kromka and N. Rangam. : Applied Surface Science, 2018, Vol. 452, p223,231.
- 31. FTIR study of the oxidation of amorphous carbon by ozone at 300 K — Direct COOH formation.** D. B. Mawhinney, and J. T. Yates Jr. : Carbon, 2001, Vol. 39, p1167–1173.
- 32. Materials chemistry for low-k materials.** B. D. Hatton, K. Landskron, W.J. Hunks, M.R. Bennett, D. Shukaris, D.D. Perovic and G.A. Ozin. : Materials today, 2004, Vol. 7, p34-39.
- 33. Nanostructures wetting evaluation using ultra high frequency ultrasound.** A. Salhab, J. carlier, M. Toubal, P.Campistron, M. Neyens, B. Nongaillard and V. Thomy. : Proceedings of SPIE, 2022, Vol. 12002.

## VI. Annexe

### 1. Réflexion acoustique

Elle consiste à mesurer le coefficient de réflexion dans le domaine temporel des ondes à ultra-haute fréquence, centrées autour de 3,5GHz. Ces ondes sont générées par des transducteurs piézoélectriques intégrés à l'arrière de la plaque de silicium. Les ondes seront d'abord réfléchies par le fond des tranchées entraînant des échos qui seront analysés pour obtenir leur amplitude. Cette amplitude, notée A, est mesurée avant et après étalement de la résine, à la fois dans les tranchées et sur une plaque de silicium plan. Le mouillage total, partiel ou absent des tranchées par la résine modifie l'amplitude de l'écho. A partir de ces amplitudes on peut déterminer différents coefficients de réflexion qui servent ensuite à estimer le mouillage au fond des tranchées à travers un coefficient  $S_{mouillage}$  [33]. Le désavantage de cette technique est donc de ne pas être sensible au mouillage au sein de la tranchée, seul l'écho provenant du fond de la tranchée est analysé. Une zone circulaire de 100 microns de diamètre est analysée lors d'une mesure par cette méthode.

$$S_{mouillage} = \frac{r_{silicium/air} - r_{tranchées}}{r_{silicium/air} - r_{ref\ silicium\ plan}}$$

Équation 6 : Coefficient de mouillage des mesures par onde acoustique

Avec  $r_{tranchées} = \frac{A_{tranchée + résine}}{A_{tranchée + air}}$   $r_{ref\ silicium\ plan} = \frac{A_{résine}}{A_{air}}$  et  $r_{silicium/air} = 1$  car il n'y a pas de transfert d'énergie acoustique dans ce cas.

Si le mouillage est parfait alors  $r_{tranchées} = r_{ref\ silicium\ plan}$  et donc  $S_{mouillage} = 1$ . S'il n'y a pas de résine alors  $r_{tranchées} = 1$  et  $S_{mouillage} = 0$ .

### 2. Faisceau d'ions focalisés et microscope électronique à balayage

Il s'agit d'un microscope à balayage qui utilise deux faisceaux, un faisceau ionique permettant l'ablation de l'échantillon et un faisceau d'électron permettant la prise d'image. Cela permet d'obtenir des images en coupe des tranchées avec la visualisation des zones où se situe la résine par contraste.



---

# Chapitre 4 : Evaluation et compréhension du retrait particulaire

---

## Synopsis

*Ce chapitre présente les résultats relatifs au retrait particulaire occasionné par le procédé Nanolift. Les premières évaluations portent sur le procédé standard et ont révélé plusieurs limites de nettoyage. L'optimisation du procédé par différents paramètres sera donc étudiée. Enfin, des évaluations industrielles de ce procédé seront présentées afin de juger de la pertinence de son utilisation au niveau industriel, notamment pour le nettoyage de structures fragiles.*

## Table des matières

<b>I. Evaluation du retrait particulaire par le procédé Nanolift standard sur substrat de silicium.....</b>	<b>144</b>
1. Evaluation du retrait de différentes particules déposées intentionnellement sur substrat de silicium.....	144
A) Observation de l'étalement du film de résine sur des particules .....	144
B) Résultat de retrait particulaire .....	146
2. Augmentation de l'adhésion des particules sur silicium hydrophile .....	147
A) Temps d'attente après la contamination intentionnelle.....	148
B) Ajout d'un recuit après la contamination intentionnelle.....	149
C) Dépendance du retrait particulaire à la taille des particules .....	151
D) Hypothèses sur les limitations du retrait particulaire observées.....	152
<b>II. Optimisation du procédé .....</b>	<b>155</b>
1. Validation de la préparation de surface en eau ozonée des films minces de SiCN préalablement au procédé Nanolift.....	155
A) Validation de l'efficacité de retrait particulaire sur SiCN après dispense d'eau ozonée .....	155
B) Comparaison des propriétés électriques des films de SiCN avant et après dispense d'eau ozonée.....	156
C) Comparaison de la délamination des empilements entre des films de SiCN et de SiOCH avant et après dispense d'eau ozonée .....	156
2. Variation de la proportion de mélange des deux polymères.....	158
A) Informations générales sur les formulations utilisées .....	158
B) Modification de l'organisation des polymères .....	159
C) Modification de la limite en énergie de surface du retrait du film de résine .....	161
D) Modification de l'efficacité de retrait particulaire .....	162
3. Variation de l'épaisseur du film de résine .....	163
A) Informations générales sur les formulations utilisées .....	164
B) Modification de l'organisation des polymères induite par la variation de l'épaisseur du film .....	164
C) Modification de la limite en énergie de surface du retrait du film de résine.....	166
D) Variation de l'épaisseur par la vitesse de rotation utilisée lors de l'étalement.....	167
E) Modification de l'efficacité de retrait particulaire induite .....	168
4. Ajout d'une étape de recuit de la résine .....	169
A) Variation de l'organisation du film de résine .....	169
B) Conséquence sur le retrait du film de résine et l'efficacité de retrait particulaire .....	173

5. Variation de la séquence d'ammoniaque dilué .....	175
6. La séquence du procédé Nanolift la plus intéressante industriellement .....	176

**III. Validation du procédé optimisé d'un point de vue industriel .....179**

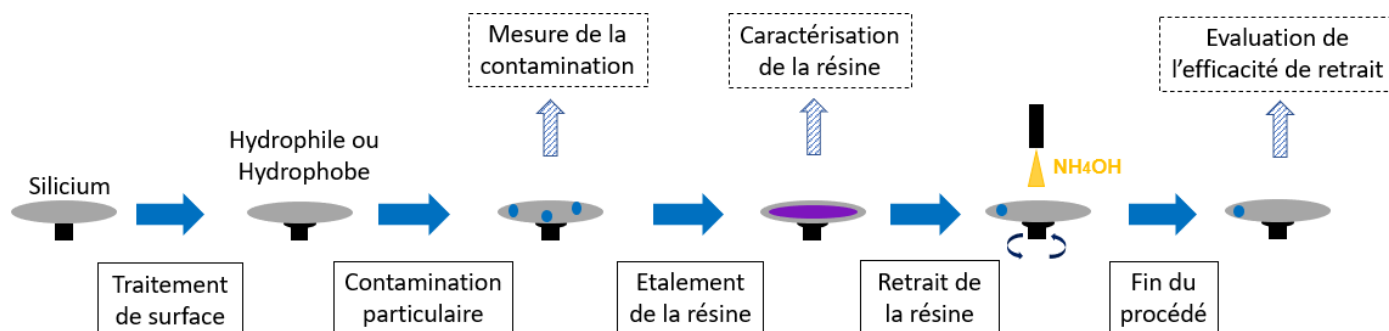
1. Comparaison de la séquence optimisée avec des procédés de nettoyage de référence .....	179
A) <i>Evaluation du nettoyage sur silicium hydrophile intentionnellement contaminé</i> .....	179
B) <i>Contamination de plaques de silicium en raison de la casse d'une plaque dans un FOUP</i> .....	180
2. Evaluation du nettoyage de surfaces structurées .....	180
A) <i>Evaluation du nettoyage des tranchées</i> .....	180
B) <i>Evaluation du nettoyage des grilles de transistors</i> .....	181
C) <i>Evaluation sur des plaques contaminées en raison d'une mauvaise filtration de l'air de la salle blanche</i> .....	184
3. Analyse du cycle de vie et du coût du procédé .....	185
A) <i>Analyse du Cycle de Vie (ACV)</i> .....	186
B) <i>Coût du procédé</i> .....	187

**IV. Conclusion du chapitre.....189**

**V. Références.....190**

## I. Evaluation du retrait particulaire par le procédé Nanolift standard sur substrat de silicium

Cette section aborde l'évaluation et la compréhension du retrait particulaire par l'utilisation du procédé Nanolift standard. Les limites d'efficacité de ce procédé seront notamment identifiées. Les plaques de silicium utilisées dans cette section ont été intentionnellement contaminées après le traitement de surface. Le procédé se déroule comme suit :



### 1. Evaluation du retrait de différentes particules déposées intentionnellement sur substrat de silicium

#### I.1.A. Observation de l'étalement du film de résine sur des particules

Après la contamination intentionnelle des plaques de silicium hydrophiles, des mesures des particules par détection optique ont tout d'abord été réalisées afin d'obtenir les coordonnées des particules. Transférées sur un MEB, ces données permettent le repérage et l'imagerie des particules avant et après l'étalement du film de résine standard. Ces images ont permis d'observer l'étalement du film de résine sur ces particules et ainsi d'estimer la surface de contact entre la résine et la particule. Des images représentatives de ces observations effectuées sur les particules de  $\text{SiO}_2$ , de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et d'oxyde de cerium sont regroupées dans la [Figure 1](#).

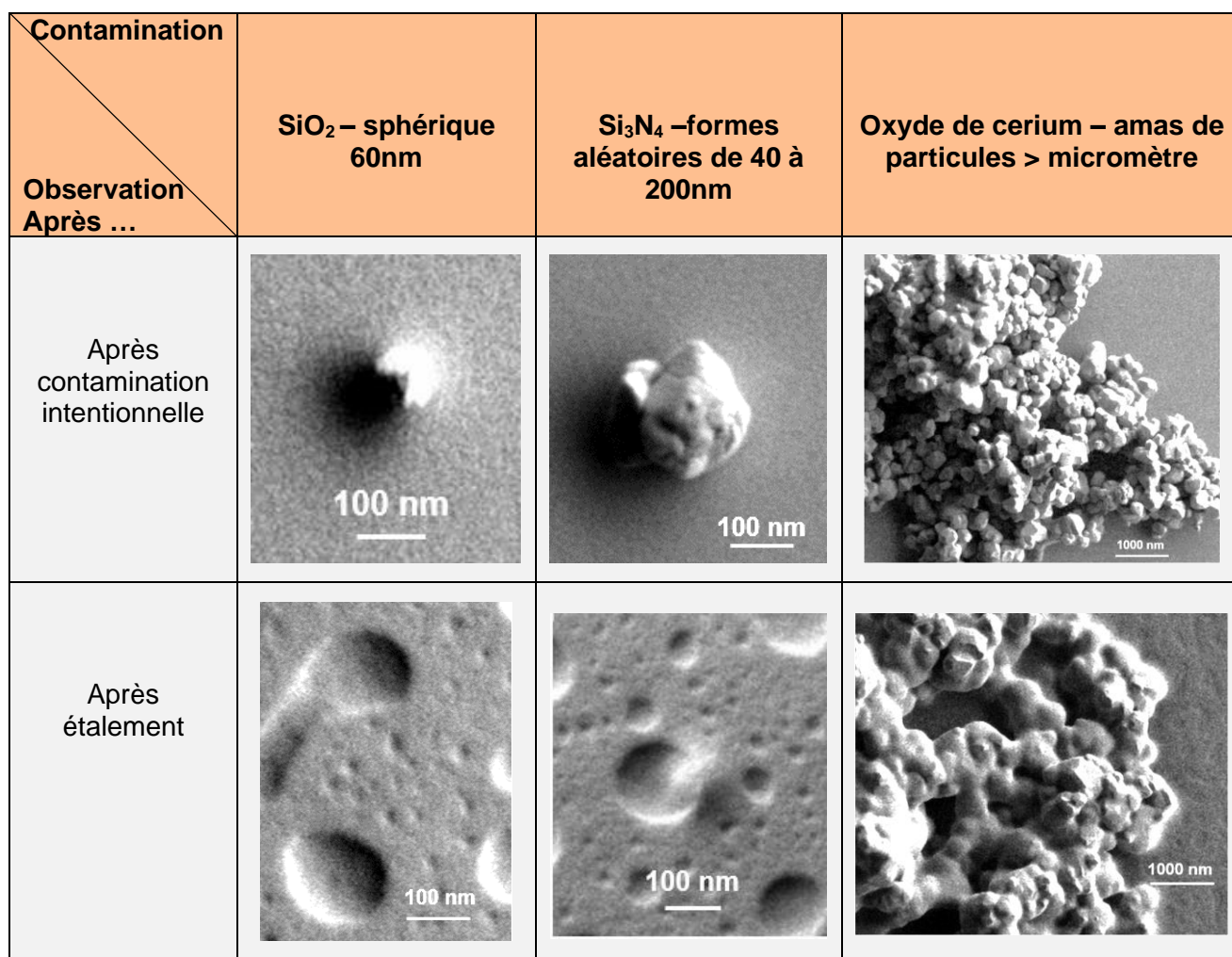


Figure 1 : Images MEB de différentes particules déposées sur silicium hydrophile avant et après étalement du film de résine standard d'une épaisseur de 94nm

Les images MEB de ces trois types de particules révèlent différentes informations concernant leur recouvrement par le film de résine :

1. Après l'étalement du film de résine standard les particules de SiO<sub>2</sub> ne sont plus discernables en raison de leur diamètre de 60nm, qui est inférieur à l'épaisseur du film de 94nm. On peut observer les cavités déjà mentionnées dans le chapitre 3 et qui réduisent localement l'épaisseur du film. Malgré ces variations d'épaisseur, la particule n'est pas observée. On peut donc considérer que l'intégralité de la surface de la particule, à l'exception de la surface de contact avec le substrat, a formé des liaisons avec le film de résine.
2. On observe une déformation du film de résine dans la zone où se trouvent les particules de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dont la taille est équivalente ou supérieure à l'épaisseur du film de résine comme illustré en Figure 1 dans la case correspondante. Ces particules demeurent cependant entièrement recouvertes par celui-ci et ne sont pas « visibles » après l'étalement.
3. Les amas de particules d'oxyde de cérium forment des structures de plusieurs microns de large et de hauteur. Cette différence d'ordre de grandeur avec l'épaisseur du film de résine entraîne des différences par rapport aux deux cas précédents. Les amas formés par les particules d'oxyde de cerium restent clairement discernables après l'étalement du film de résine. La résine englobe la majeure partie de la surface de ces amas, bien que certaines zones élevées restent en contact avec l'air. Par conséquent, la résine ne recouvre pas entièrement la surface des particules dans ce cas. Lors de la formation du film de résine par

évaporation du solvant, une certaine quantité de solution reste en contact avec les particules d'oxyde de cerium par capillarité. La rotation de la plaque permet ensuite de rapidement évaporer le solvant résiduel de cette zone, formant ainsi un film de résine qui adhère à ces amas. Cependant, le sommet de ces amas n'est pas recouvert de résine, car la quantité résiduelle de solvant dans la solution était encore trop importante, permettant à la solution de démouiller avant la formation de la résine. La formation du film de résine sur ces amas diffère donc de celle sur substrat plan, ce qui explique pourquoi les cavités ne sont présentes que sur le substrat et non sur les amas de particules eux-mêmes.

En se basant sur ces observations, on peut conclure que la totalité de la surface des particules nanométriques est en contact avec la résine. La formation de cavités reste valide dans les zones où se situent les particules de  $\text{SiO}_2$ , et de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , car les particules sont entièrement recouvertes par le film de résine. La taille micronique et l'organisation en agglomérats des particules d'oxyde de cerium entraînent des différences par rapport aux deux autres cas avec l'absence de cavités pour la résine en contact avec l'oxyde de cerium. Cette modification constatée de l'organisation des deux polymères à l'interface avec l'air pourrait signifier que l'organisation des deux polymères est aussi modifiée à l'interface avec le substrat.

### I.1.B. Résultat de retrait particulaire

Le procédé standard a été appliqué sur des plaques de silicium hydrophiles contaminées deux jours auparavant afin d'estimer le retrait particulaire résultant. Différentes séquences de distribution des solutions de nettoyage ont été utilisées, comprenant la distribution d'ammoniaque diluée parfois suivie de la distribution d'IPA. La Figure 2 présente les résultats obtenus, chaque colonne présente les résultats de PRE d'une configuration spécifique. Notons que les valeurs de PRE affichées ont été obtenues en effectuant la moyenne des PRE mesurés sur au moins trois plaques distinctes.

Des plaques de silicium hydrophiles et sans particule ont été utilisées préalablement à ces tests afin de confirmer que la distribution d'ammoniaque diluée, la distribution d'IPA, et l'étalement du film de résine ne provoquaient pas l'apparition de défauts. Cette confirmation implique que les variations de défauts détectées au SP3 sont uniquement attribuables au retrait particulaire.

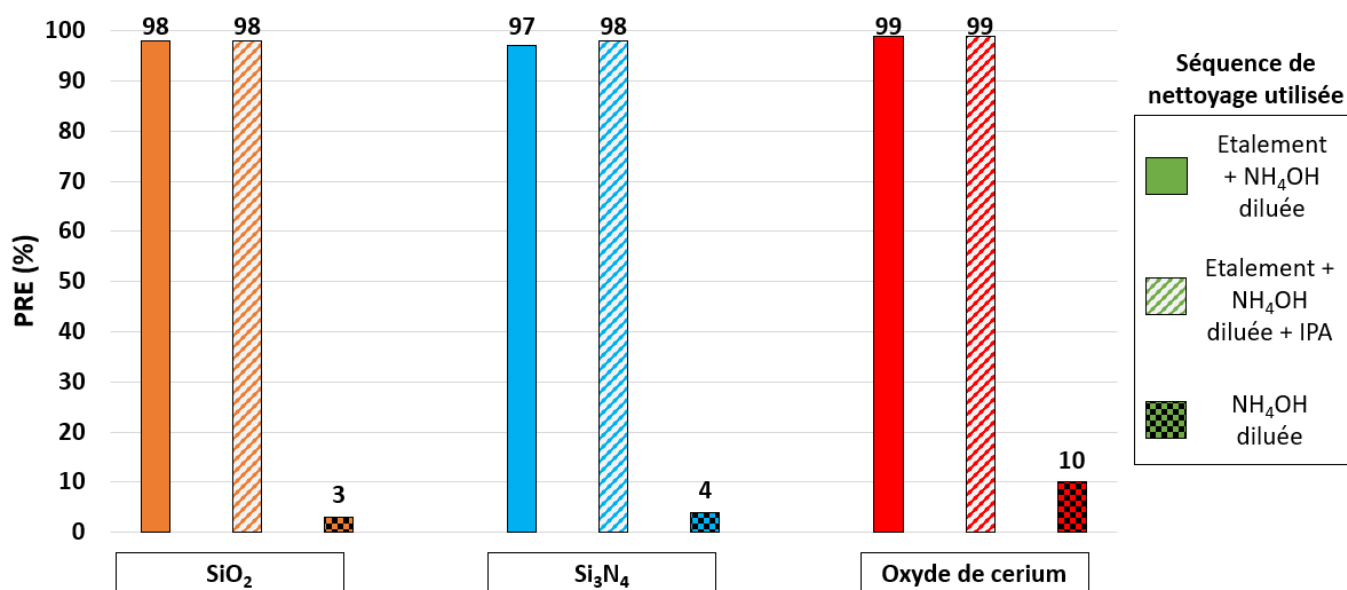


Figure 2 : Résultats PRE obtenus sur des plaques de silicium hydrophile contaminées deux jours au préalable par des particules de  $\text{SiO}_2$ , ou de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou d'oxyde de cerium puis nettoyées selon différentes séquences de nettoyage



Plusieurs conclusions peuvent être tirées de ce graphique :

- Le procédé standard retire les trois types de particules avec une efficacité de plus de 97% sur l'ensemble de la plaque. Les défauts résiduels ont été examinés au MEB et il a été constaté qu'ils ne correspondaient pas à des particules, mais à des défauts parasites comme des défauts cristallins. L'englobement partiel observé des particules d'oxyde de cerium est donc suffisant pour induire le retrait. De plus, les analyses SP3 témoignent que le retrait des particules s'effectue de manière uniforme sur toute la plaque, sans l'apparition de zones de retrait préférentielles.
- L'ajout d'une distribution d'IPA après l'ammoniaque diluée n'a aucun impact sur l'efficacité de retrait du procédé. Le film de résine est complètement retiré lors de la distribution d'ammoniaque diluée, et il ne reste aucuns résidus de résine sur la plaque avant la distribution d'IPA ce qui explique l'absence d'impact sur la PRE de cette dernière. Ces observations sont cohérentes avec celles faites sur des plaques de silicium hydrophiles non contaminées.
- La distribution d'ammoniaque seule retire moins de 5% des défauts sur les plaques contaminées par des particules de  $\text{SiO}_2$ , et de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Le retrait particulaire observé dans les séquences de nettoyage avec étalement est donc dû à l'action de décolllement du film de résine, ce qui valide le principe du procédé. Pendant la distribution de la solution de nettoyage, le flux de liquide exerce une pression sur la surface des particules en raison des forces de traînée de corps qui se manifestent. Cependant, ces forces sont uniquement capables de retirer une minorité des particules. Les expressions des forces de traînée de forme sont données en [Équation 8](#) et [Équation 9](#) du chapitre 1. Cette force dépend de la surface de l'obstacle en opposition à l'écoulement du fluide.  
L'efficacité de retrait sur les particules d'oxyde de cerium est supérieure à celle des particules de  $\text{SiO}_2$ , et de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  atteignant 10%. Cette efficacité de nettoyage supérieure avec les particules d'oxyde de cerium s'explique par leur plus grande surface, ce qui augmente les forces de traînée en comparaison de particules nanométriques. Néanmoins, dans les trois cas étudiés l'efficacité de nettoyage reste inférieure à celle obtenue en appliquant préalablement le film de résine avant la distribution d'ammoniaque diluée.

Afin d'évaluer le retrait particulaire dans le cas d'une dissolution du film de résine, l'efficacité de retrait particulaire a également été évaluée pour des plaques de silicium hydrophobes, contaminées par des particules de  $\text{SiO}_2$ . Les résultats sont rassemblés en [Tableau 1](#).

Séquence nettoyage	PRE (%)
Etalement + $\text{NH}_4\text{OH}$ diluée	Non évaluable car film de résine résiduel
Etalement + $\text{NH}_4\text{OH}$ diluée + IPA	5

*Tableau 1 : Evaluation de l'efficacité de retrait particulaire du procédé « Nanolift » sur des plaques de silicium hydrophobe contaminées avec des particules de  $\text{SiO}_2$*

La distribution d'IPA est devenue nécessaire dans ce cas pour dissoudre le film de résine, car celui-ci n'est pas retiré par la dispense d'ammoniaque. La dissolution du film de résine rend possible l'évaluation du retrait particulaire qui est de 5%. Ces résultats confirment que le retrait particulaire du procédé est conditionné par la délamination du film de résine durant la distribution d'ammoniaque diluée. Ainsi, sur surface plane, il est impératif de respecter les limites en énergie de surface et en angle de goutte du retrait du film de résine déterminées en [section II](#) du chapitre 3 afin que le procédé puisse être efficace.

## 2. Augmentation de l'adhésion des particules sur silicium hydrophile

En reprenant les conditions du retrait particulaire exprimées en [sous-section IV.3](#) du chapitre 1, on peut conclure que lors de ces premiers tests, l'énergie d'adhésion des particules

est inférieure à la force de retrait provoquée par la délamination du film de résine. Plusieurs méthodes ont été évaluées dans le but d'augmenter l'énergie d'adhésion des particules déposées, dans l'espoir de pouvoir observer les limites de ce procédé sur un substrat plan.

### I.2.A. Temps d'attente après la contamination intentionnelle

La première méthode évaluée a consisté à augmenter le temps d'attente entre la contamination intentionnelle du film de résine et le procédé de nettoyage « Nanolift ». Le procédé standard sans distribution d'IPA a été appliqué à des plaques de silicium hydrophiles contaminées par des particules de  $\text{SiO}_2$ , et de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  après différents laps de temps écoulés entre la contamination et le nettoyage. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 3, où seules les particules de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ayant une taille comprise entre 50 et 60 nanomètres ont été incluses pour une comparaison pertinente avec les particules de  $\text{SiO}_2$ .

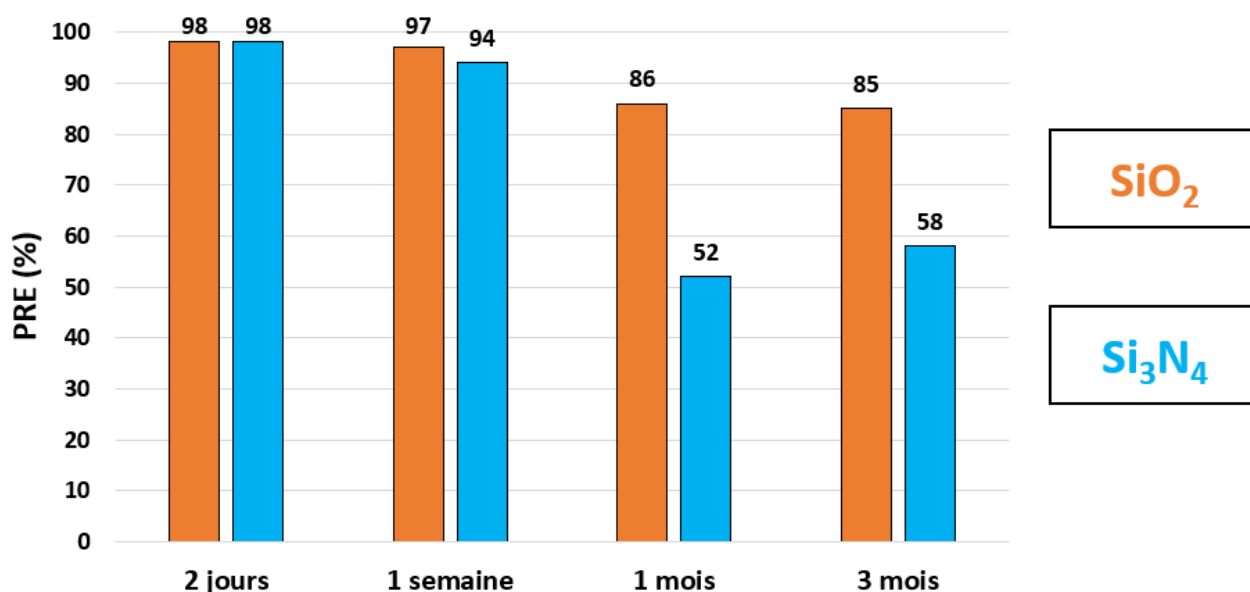


Figure 3 : Evolution des résultats PRE sur des plaques de silicium hydrophile contaminées par des particules de  $\text{SiO}_2$ , et de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de 50 à 60 nanomètres au SP3 avec le temps d'attente entre la contamination et le retrait

On observe que, pour les deux types de particules l'augmentation du temps d'attente entraîne une réduction de l'efficacité de retrait particulaire. Cette tendance a déjà été expérimentalement confirmée par les travaux d'Adeline Lallart sur le nettoyage par spray [1] [2]. Cette baisse de l'efficacité de retrait particulaire avec l'augmentation du temps d'attente pourrait être due à l'augmentation de l'adhésion entre la particule et le substrat. En effet, il existe une relation entre le retrait particulaire et l'adhésion de la particule au substrat comme discuté en chapitre 1 sous-section III.3, et souligné par l'Équation 4 du chapitre 1. Les trois principales raisons de cette augmentation avancées dans la littérature (déformation de la particule, déformation des aspérités de l'interface, et création de ponts capillaires) ont été détaillées en section III du chapitre 1.

La diminution de l'efficacité du retrait particulaire avec le temps d'attente est plus marquée pour les particules de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  que pour celles de  $\text{SiO}_2$  malgré des tailles identiques. Deux facteurs peuvent expliquer cette disparité d'efficacité :

1. La constante de Hamaker du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est 2.5 fois plus grande que celle du  $\text{SiO}_2$  [3]. Par conséquent, la force de van der Waals entre les particules de nitrure et le substrat est plus élevée. Au fil du temps d'attente, la déformation des particules entraînera donc une augmentation plus marquée de la force de van der Waals pour les particules de nitrure.

- Malgré une taille mesurée au SP3 comme identique, la surface de contact des particules de nitrure avec le substrat est plus importante en raison de leur forme non sphérique. Les mécanismes de déformation de l'interface et de formation des ponts capillaires peuvent donc être plus prononcés pour les particules de nitrure que pour les particules d'oxyde.

Enfin, on constate qu'un temps d'attente d'un mois et de trois mois conduit à une efficacité de retrait particulaire similaire. Au-delà d'un certain temps d'attente, l'efficacité de retrait particulaire se stabilise donc pour les deux types de particules. L'écart observé pour les particules de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est assez faible pour être considéré comme non significatif. Il semble donc qu'il existe un temps caractéristique à partir duquel le retrait particulaire ne diminue plus avec le temps d'attente et se stabilise. Ce temps caractéristique correspond au temps à partir duquel il n'y a plus d'évolution de l'adhésion des particules au substrat. Tous les ponts capillaires formables au niveau des aspérités de surface ont été établis et il n'y a pas de nouvelles déformations de la particule et de ses aspérités de surface. Afin de déterminer ce temps caractéristique, l'efficacité de retrait particulaire du procédé a été suivi régulièrement sur une durée d'un mois. Les plaques utilisées ont été contaminées par des particules de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puis conservées dans le même FOUP. La Figure 4, fournit les résultats obtenus. A la différence de la Figure 3 l'ensemble du spectre de taille des particules de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a été conservé.

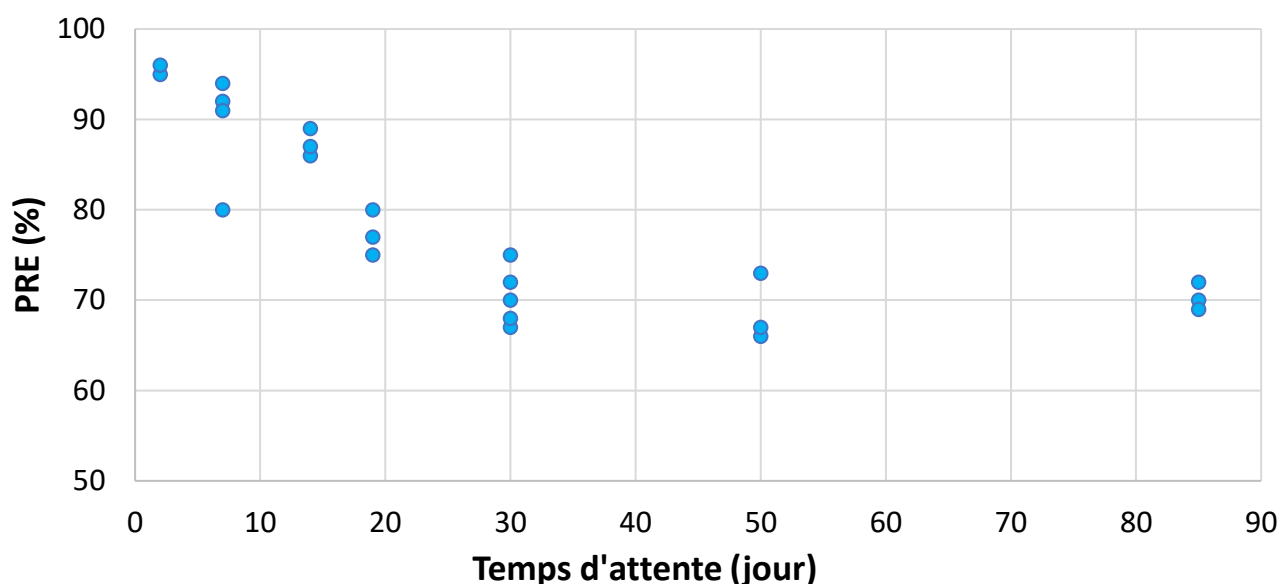


Figure 4 : Suivi sur un mois de l'évolution de l'efficacité du procédé « Nanolift » sur des plaques de silicium hydrophiles contaminées par des particules de  $\text{Si}_3\text{N}_4$

L'efficacité de retrait diminue linéairement avec le temps passant de 98% après deux jours d'attente à 70% après trente jours d'attente en FOUP. On retrouve ensuite à partir de ces trente jours d'attente, la stabilisation de l'efficacité de retrait qui avait déjà été constatée en Figure 3. Après trente jours de conservation, il n'y a plus d'évolution de l'adhésion des particules. L'augmentation de l'adhésion des particules a atteint un palier, plus aucune déformation de l'interface n'a lieu et plus aucun pont capillaire n'est créé.

### I.2.B. Ajout d'un recuit après la contamination intentionnelle

Une seconde méthode évaluée pour augmenter l'adhésion des particules au substrat de silicium hydrophile a été d'effectuer un recuit après la contamination intentionnelle. Le recuit est effectué sur un équipement de lithographie par des plaques chauffantes, donc depuis la face arrière du substrat de silicium. La Figure 5 compare les résultats de retrait particulaire obtenus en effectuant un recuit de deux minutes à différentes températures.

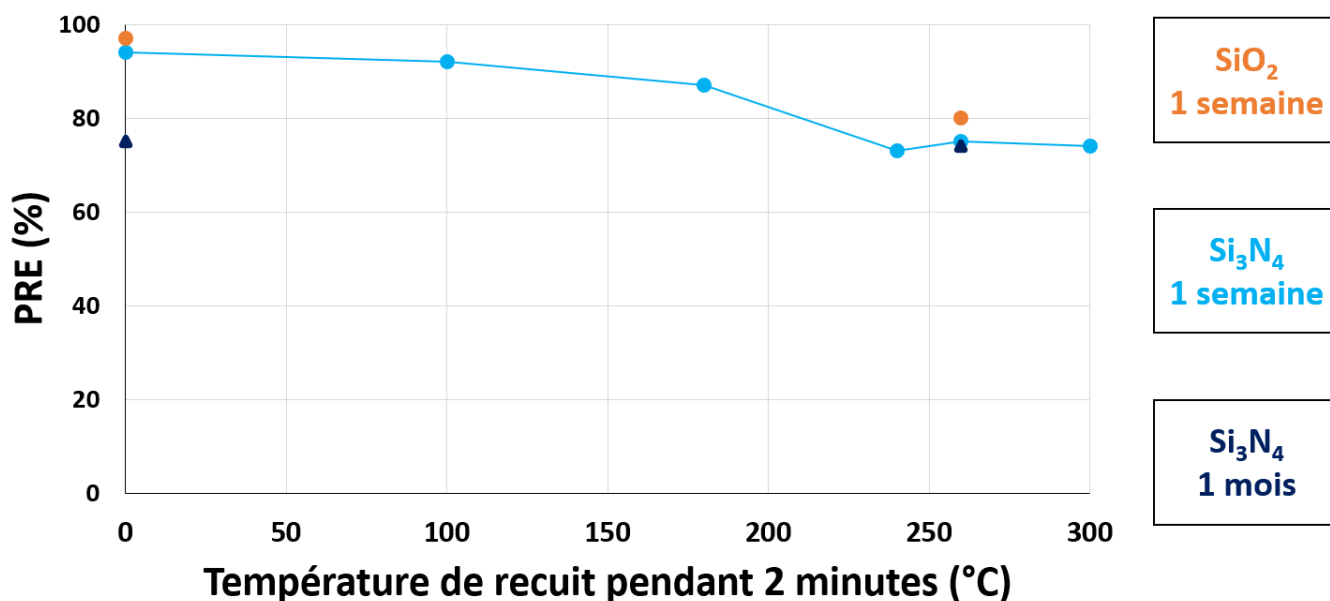


Figure 5 : Suivi de l'évolution de l'efficacité du procédé « Nanolift » sur des plaques de silicium hydrophiles contaminées par des particules de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et de SiO<sub>2</sub> en fonction de la température de recuit

Pour des particules de nitrure ayant subi une semaine de délai avant l'étalement de résine, l'évolution de l'efficacité de retrait ne révèle aucun impact clair du recuit pour les températures inférieures à 180°C mais, une chute de l'efficacité à 240°C. L'efficacité de retrait se stabilise ensuite à nouveau pour les températures de recuit supérieures. Les tests réalisés avec des particules de SiO<sub>2</sub> ayant un temps d'attente d'une semaine semblent montrer une évolution similaire.

Cette baisse de l'efficacité de retrait particulaire peut aussi être reliée à l'augmentation de l'adhésion des particules au substrat, via les mêmes mécanismes que ceux mis en jeu lors de l'augmentation du temps d'attente. En effet, un recuit à 260°C sur une plaque ayant eu un temps d'attente d'un mois n'occasionne aucun changement d'efficacité. Ce résultat amène à reconsidérer l'hypothèse de la formation de ponts capillaires pour des temps d'attente de l'ordre d'un mois. L'évolution de l'efficacité de retrait est cohérente avec des tests réalisés en collage direct entre une surface de silicium hydrophile et une surface d'oxyde de silicium [4]. La Figure 6 correspond à ces travaux : la courbe se rapprochant de notre cas est la courbe bleue marine.

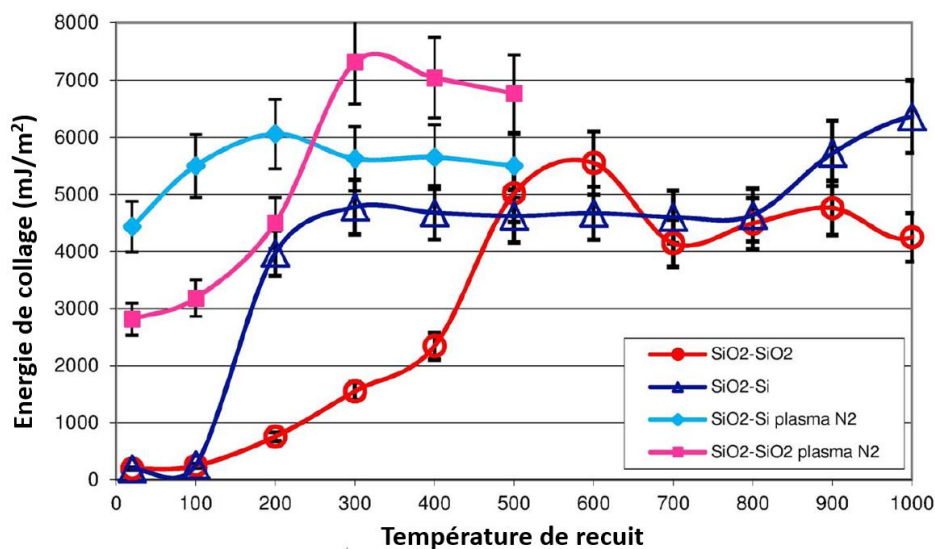


Figure 6 : Evolution de l'énergie de collage par rapport à la température de recuit pour différents types de plaque utilisés en collage directe [4]

Ces travaux témoignent d'une forte augmentation de l'énergie de collage, soit l'énergie nécessaire pour séparer les deux surfaces, pour des recuits compris entre 100 et 200°C avant de se stabiliser [4]. F.Fournel propose un mécanisme expliquant cette évolution de l'adhésion avec l'ajout d'un recuit [4]. Le recuit va permettre la réaction d'oxydation de la surface de silicium par l'eau présente en surface. Cette réaction produit de l'hydrogène qui sera stocké dans la couche d'oxyde. Cette oxydation accroît le volume des aspérités de surface augmentant donc la surface de contact et l'énergie d'adhésion.

L'absence d'évolution de l'adhésion des particules pour une plaque ayant un temps d'attente d'un mois avec l'ajout d'un recuit amène à considérer que ce mécanisme est la cause de l'augmentation de l'adhésion de la particule lors du temps d'attente. La formation de ponts capillaires, qui apparaissait pourtant comme une explication vraisemblable à cette augmentation de l'adhésion ne serait donc pas le mécanisme prépondérant.

### I.2.C. Dépendance du retrait particulaire à la taille des particules

Nous venons de constater que l'ajout d'un recuit de 2 minutes à 260°C, ou d'un temps d'attente d'un mois après la contamination intentionnelle des plaques de silicium hydrophiles permet d'augmenter l'adhésion des particules au substrat. Cette plus forte adhésion des particules permet d'obtenir des plaques contaminées qui se rapprochent des cas concrets que l'on retrouve dans l'industrie de la microélectronique.

L'analyse de l'efficacité de retrait particulaire en fonction de la taille des particules détectées au SP3 va nous permettre de vérifier si l'efficacité de retrait particulaire dépend de la taille des particules. Les résultats sont présentés sous forme de graphique en Figure 7, chaque point correspondant à un intervalle de taille de dix nanomètres. Par exemple, le point d'abscisse de 50 nanomètres correspond au retrait des particules de taille comprise entre 50 et 60 nanomètres.

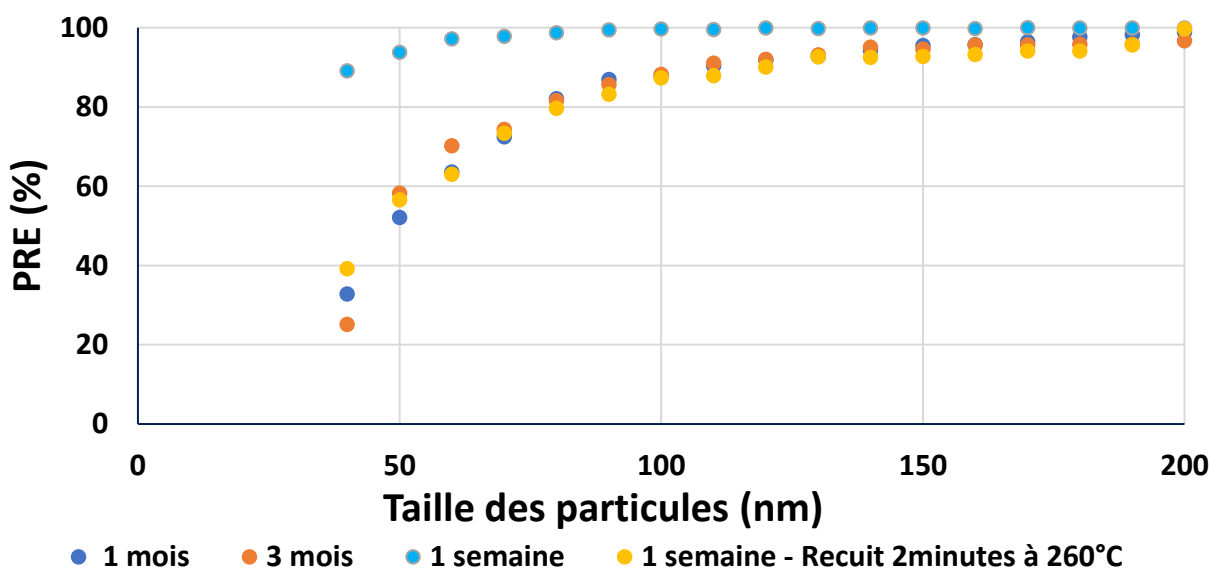


Figure 7 : Efficacité de retrait particulaire du procédé « Nanolift » sur des plaques de silicium hydrophiles contaminées par des particules de  $Si_3N_4$  en fonction de la taille des particules SP3

Plus la taille de la particule est faible et plus l'efficacité de retrait diminue. En réduisant la taille des particules, on réduit notamment la surface de l'interface entre la résine et la particule. Les discussions préalables n'avaient pas permis de clairement identifier le caractère favorable ou non de la surface de la particule au retrait de l'augmentation. A partir de ces

résultats expérimentaux, on peut conclure que l'augmentation de la surface de la particule est favorable au retrait de la particule.

Cette dépendance de l'efficacité de retrait du procédé avec la taille est déjà visible après une semaine d'attente mais est accentuée en augmentant l'adhésion des particules au substrat. Une telle dépendance n'a pas été observée sur les autres procédés de nettoyage par étalement temporaire d'un film de résine [1] [5] [6]. On peut émettre l'hypothèse que l'adhésion des particules est ici suffisante pour laisser apparaître ces effets, ce qui n'était pas le cas pour les études précédentes.

La Figure 8 présente les résultats d'efficacité de retrait du procédé après deux applications successives du procédé de nettoyage sur une même plaque. Le temps d'attente des particules de cette plaque était d'un mois.

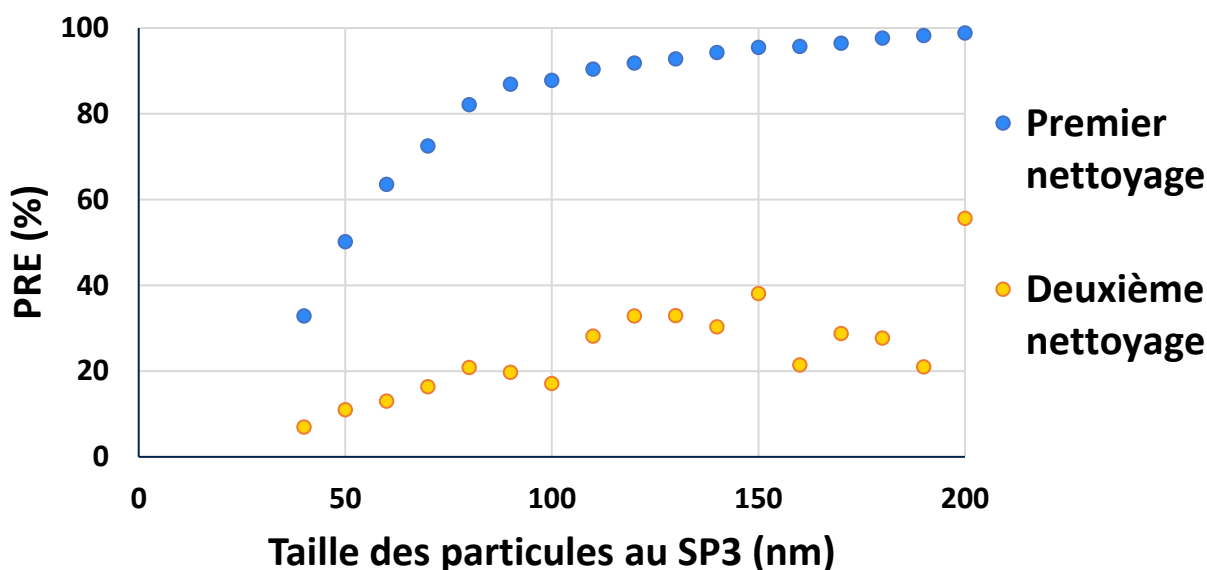


Figure 8 : Efficacité de retrait particulaire du procédé « Nanolift » sur des plaques de silicium hydrophiles contaminées par des particules de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ayant un temps d'attente d'un mois en fonction de la taille des particules SP3

L'efficacité de retrait est systématiquement inférieure lors du deuxième nettoyage pour toutes les tailles de particules. Elle est même inférieure à 10% pour des tailles inférieures à 60 nanomètres. L'application une seconde fois du procédé de nettoyage sur une même plaque montre que le procédé n'est pas capable de retirer ces particules, elles possèdent une énergie d'adhésion trop importante ce qui rend leur retrait non réalisable par cette technique de nettoyage.

#### I.2.D. Hypothèses sur les limitations du retrait particulaire observées

On a donc constaté que le retrait particulaire dépendait simultanément de la surface des particules et de leur adhésion au substrat. En considérant les différentes étapes du retrait du film de résine on va chercher à identifier quand ces paramètres interviennent simultanément, dans le but d'expliquer les limitations du retrait particulaire. En reprenant les trois étapes du procédé explicitées en Figure 8 du chapitre 3 :

1. **Fissuration du film de résine** : La fissuration du film de la résine est causée par les forces de trainées de surface qui s'appliquent en raison de l'étalement de la solution d'ammoniaque au niveau de l'interface avec le substrat. Cette fissuration n'a pas de raison de dépendre de la surface des particules, ni de leur adhésion au substrat. La fissuration du film de résine ne peut donc expliquer la dépendance du procédé en termes d'énergie d'adhésion et de surface des particules.



2. **Délamination du film de résine** : Lorsque le front de délamination arrive au niveau de la particule il a la possibilité de se poursuivre à l'interface entre la particule et la résine, empêchant alors le retrait de la particule. Il s'agit d'un mécanisme pouvant expliquer les variations d'efficacité constatées expérimentalement avec l'adhésion des particules. La délamination se poursuivra préférentiellement dans la direction maximisant la restitution d'énergie au sein du film [7] [8], et un changement de plan de fissuration serait un surcoût énergétique [8]. A priori seule l'adhésion entre la résine et le substrat, et entre la résine et la particule exercent une influence sur la direction du front de délamination. Or les résultats expérimentaux démontrent l'influence de l'adhésion de la particule sur le substrat, ce mécanisme n'est donc pas à l'origine des variations d'efficacité de retrait.
3. **Retrait du film de résine** : La dernière étape du retrait du film de résine est l'action des forces de portance et de trainées de forme afin d'éloigner les morceaux de résines délaminées du substrat. Mais dans le cas où une particule est présente au niveau du morceau de résine, la particule est encore en adhésion avec la résine et le substrat. Une rupture cohésive du film de résine aurait pour conséquence d'observer des résidus de résine au niveau des particules restantes après le procédé, ce qui n'est pas le cas. L'éloignement du morceau de résine ne peut donc se faire que par la rupture d'une des deux interfaces de la particule, soit la rupture de l'interface entre la particule et la résine soit celle entre la particule et le substrat. La [Figure 9](#) représente schématiquement la situation considérée.

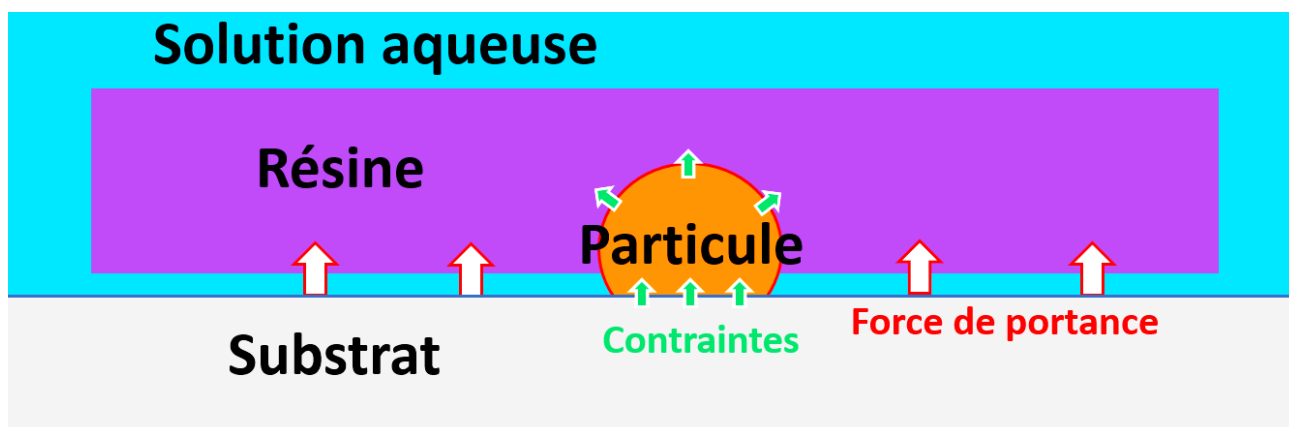


Figure 9 : Représentation schématique du système après délamination à l'interface entre la résine et le substrat mais présence d'une particule sphérique

L'interface à laquelle la délamination sera initiée est celle au niveau de laquelle la contrainte dépassera le critère d'initiation de la fissure. Ce critère ne peut plus être exprimé comme dans le cas particulier d'un film mince de résine sur un substrat plan comme c'était le cas en [Équation 5](#) du chapitre 3. Néanmoins, en augmentant l'énergie d'adhésion de la particule au substrat on peut affirmer que l'on favorise l'initiation de la délamination au niveau de l'interface entre la résine et la particule. En effet une contrainte plus importante est alors nécessaire pour rompre l'interface entre la particule et le substrat, tandis que la contrainte nécessaire à l'initiation de la fissure à l'interface entre la résine et la particule reste inchangée. De plus, en supposant que la force de portance résultante au niveau de l'interface entre la particule et la résine reste constante lorsque la surface de cette particule varie, la contrainte au niveau de l'interface entre la particule et la résine est de la forme :

$$\sigma = \frac{F}{\phi \times S}$$

Avec S la surface totale de la particule,  $\phi$  la fraction surfacique en contact avec la résine, F la force résultante au niveau de l'interface entre la résine et la particule supposée constante. Ainsi lorsque la surface de la particule est réduite, la contrainte augmente au niveau de

l'interface entre la particule et la résine. D'un autre côté, le critère d'initiation de la fissure au niveau de l'interface entre la résine et la particule ne dépend pas de cette surface. Ainsi il existe une surface limite telle que le critère d'initiation d'une fissure soit vérifié pour des surfaces inférieures à celle-ci, mais infirmé si elles sont supérieures. Le retrait particulaire lors de l'action des forces de portance sur les morceaux de résine permet d'expliquer la dépendance du retrait particulaire à l'adhésion de la particule au substrat, et à la taille des particules.

La [Figure 8](#) montrait qu'une partie des particules non retirées lors d'un premier nettoyage pouvait être retirée en l'appliquant une seconde fois. On peut émettre l'hypothèse que les morceaux de résines formées lors de la fissuration du film diffèrent lors des deux procédés de nettoyage. Cette différence amène à des variations de contraintes lors du retrait du film en raison des forces de portance qui varieront. Une telle variation des forces de portance pour chaque application du procédé explique pourquoi certaines particules sont retirées après un deuxième nettoyage.

Cette section a permis de présenter les premières conclusions sur la capacité de retrait particulaire du procédé standard. Il a été démontré que ce procédé est capable de retirer des particules de moins de 50nm de diamètre comme des particules de quelques microns. Les expériences réalisées ont permis de déterminer que le retrait particulaire s'effectuait lors du décollement de la résine après la délamination de l'interface entre la résine et le substrat.

Plusieurs critères ont été identifiés comme nécessaires à l'efficacité de retrait particulaire du procédé.

- La fissuration et la délamination du film de résine. En reprenant les résultats présentés en chapitre III, cela correspond à ce que le substrat ait une énergie d'interface supérieure à 66mN/m, ou un angle de goutte inférieur à 30°.
- Lors du soulèvement des morceaux de résine, il ne doit pas y avoir de délamination entre la particule et le film de résine. Cela induit que l'efficacité de retrait particulaire dépend de la surface de la particule, donc de sa taille, et de l'adhésion entre la particule et le substrat.

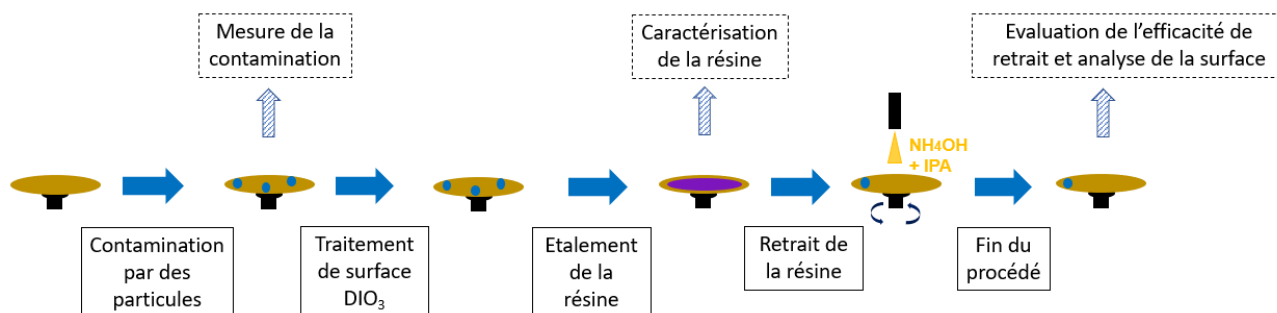
En ajoutant un temps d'attente d'un mois, ou en ajoutant un recuit de deux minutes à 260°C à des plaques ayant été contaminées intentionnellement, on augmente l'adhésion des particules au substrat. Cela permet d'obtenir des plaques possédant des particules connues et à l'adhésion importante. Le retrait de ces particules représente un défi pour le procédé Nanolift standard qui n'atteint pas une efficacité de retrait maximale.

## II. Optimisation du procédé

La section précédente a permis d'identifier plusieurs limites au retrait particulaire sur surface plane. Cette section cherche à évaluer différentes modifications du procédé standard afin d'y remédier.

### 1. Validation de la préparation de surface en eau ozonée des films minces de SiCN préalablement au procédé Nanolift

La première limitation constatée est la dépendance du retrait de la résine à l'énergie de surface du substrat, le retrait n'étant possible que pour des énergies de surface supérieures à 66mN/m. Le chapitre III a souligné l'importance de la préparation de surface pour favoriser le retrait de la résine. L'eau ozonée a notamment été identifiée comme un réactif capable d'oxyder les surfaces carbonées comme les substrats de SiCN, augmentant ainsi leur énergie de surface. Cette sous-section va vérifier que cette préparation de surface n'occasionne pas de modification de certaines propriétés du film SiCN qui rendrait cette préparation de surface inadéquate industriellement. La séquence utilisée dans cette sous-section est la suivante :



#### II.1.A. Validation de l'efficacité de retrait particulaire sur SiCN après dispense d'eau ozonée

Avant d'étudier les possibles modifications de propriétés des films de SiCN par la dispense d'eau ozonée il convient de vérifier l'efficacité du procédé. Des wafers de SiCN ont donc été contaminés intentionnellement par des particules de SiO<sub>2</sub>, avant qu'une distribution d'eau ozonée soit effectuée. Un traitement de surface après la contamination des plaques se rapproche de l'enchaînement d'étapes qui serait utilisé industriellement pour un tel procédé. Il a été vérifié que la distribution d'eau ozonée utilisée pour le traitement de surface et celle de NH<sub>4</sub>OH/IPA n'occasionne pas de retrait particulaire. Le [Tableau 2](#) récapitule les résultats d'efficacité de retrait obtenus :

Contamination	Temps attente	Traitement de surface du SiCN	PRE (%)
SiO <sub>2</sub>	1 semaine	Non	<5
SiO <sub>2</sub>	1 semaine	30s d'eau ozonée	<5
SiO <sub>2</sub>	1 semaine	120s d'eau ozonée	>95

Tableau 2 : Récapitulatif de l'efficacité de retrait particulaire du procédé sur des plaques de SiCN ayant reçu différents traitements de surface

Pour rappel, une distribution de 30 secondes d'eau ozonée ne permet pas le retrait du film de résine de la plaque de SiCN par l'ammoniaque, contrairement à une distribution de 120 secondes. Le retrait particulaire est donc bien possible à condition que le retrait du film de résine par délamination ait lieu, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus sur silicium. L'ajout d'une préparation de surface par distribution d'eau ozonée rendrait donc le procédé

efficace sur les surfaces carbonées de nature hydrophobe. Les propriétés électriques de ces films ont été étudiées afin de valider l'ajout de cette étape supplémentaire de traitement de surface.

### II.1.B. Comparaison des propriétés électriques des films de SiCN avant et après dispense d'eau ozonée

Ces propriétés ont été évaluées par une caractérisation quatre points par pointe mercure avec l'équipement CV-MAP 92. La pointe utilisée pour ces caractérisations a une surface de  $53 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ . Chaque plaque a été analysée en cinq zones différentes et trois plaques sont mesurées pour chaque évaluation. Les constantes diélectriques et les champs de claquages sont déduits des courbes caractéristiques obtenues. Les propriétés électriques des matériaux hydrophobes sont importantes car ces matériaux sont notamment utilisés comme isolant dans le milieu de la microélectronique [9]. Le [Tableau 3](#) fournit la constante diélectrique et la tension de claquage des films de SiCN avec et sans distribution d'eau ozonée.

Traitement de surface du SiCN	Constante diélectrique	Ecart type (%)	Tension de claquage (MV.cm-1)	Ecart type (%)
Non	5.10	1.0	4.5	2.7
120 secondes d'eau ozonée	5.08	1.2	4.5	2.4

*Tableau 3 : Comparaison des propriétés électriques des films de SiCN avec et sans distribution d'eau ozonée par caractérisation avec une pointe de mercure*

Les constantes diélectriques et les tensions de claquage sont similaires dans les deux cas. L'oxydation de la surface du film de SiCN par l'eau ozonée ne modifie donc pas les propriétés électriques de ces films.

### II.1.C. Comparaison de la délamination des empilements entre des films de SiCN et de SiOCH avant et après dispense d'eau ozonée

Une autre conséquence envisagée du traitement de surface du SiCN est la fragilisation des empilements dans lesquels il est utilisé. Une modification de l'interface entre le SiCN et d'autres matériaux pourrait entraîner des problèmes de délamination dans des étapes de fabrication ultérieures. De telles problématiques sont déjà apparues pour un empilement entre un film de SiCN et un film de SiCOH poreux [10]. Une telle interface est donc critique et a été choisie pour évaluer la possible fragilisation qu'apporterait le traitement de surface du SiCN.

La méthode d'évaluation par Nanoscratch a été retenue. Elle consiste à appliquer une charge normale de manière contrôlée au moyen d'une pointe, tout en déplaçant latéralement la pointe à travers l'échantillon. La force normale est augmentée jusqu'à la délamination de l'empilement. On appelle charge critique la force à laquelle la délamination a eu lieu. Deux empilements ont été utilisés, l'un avec du SiCN ayant reçu une distribution de 60 secondes d'eau ozonée et l'autre utilisant du SiCN sans traitement de surface. Dix mesures ont été réalisées sur chaque échantillon. Les résultats obtenus sont représentés en [Figure 10](#).

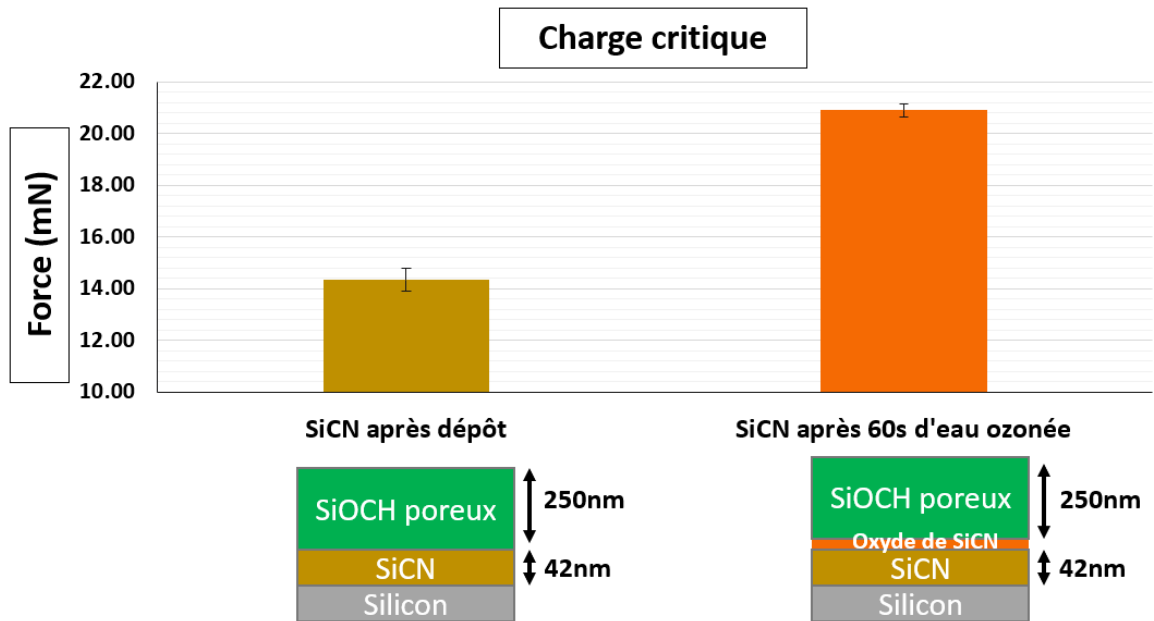


Figure 10 : - Comparaison par nanoscratch de la délamination des films de SiCN avec et sans distribution d'eau ozonée sur lesquels un film de SiOCH a été déposé

L'oxydation de la surface du SiCN permet d'augmenter la charge critique nécessaire à la délamination de l'empilement. Les travaux de A. Grill ont aussi souligné que la création d'une couche d'oxyde à la surface du film de SiCN permettait de réduire les risques de délamination [10]. L'hypothèse retenue est que la couche d'oxyde permet de réduire la présence de carbone à l'interface, qui la fragilise [10]. La distribution d'eau ozonée sur le film de SiCN a donc un effet bénéfique sur l'interface créée avec le film de SiOCH poreux. Afin de vérifier que le phénomène de délamination mesuré correspond bien à l'interface entre le SiOCH poreux et le SiCN, des observations MEB des coupes transversales des échantillons ont été effectuées. La Figure 11 montre un exemple d'une telle image.

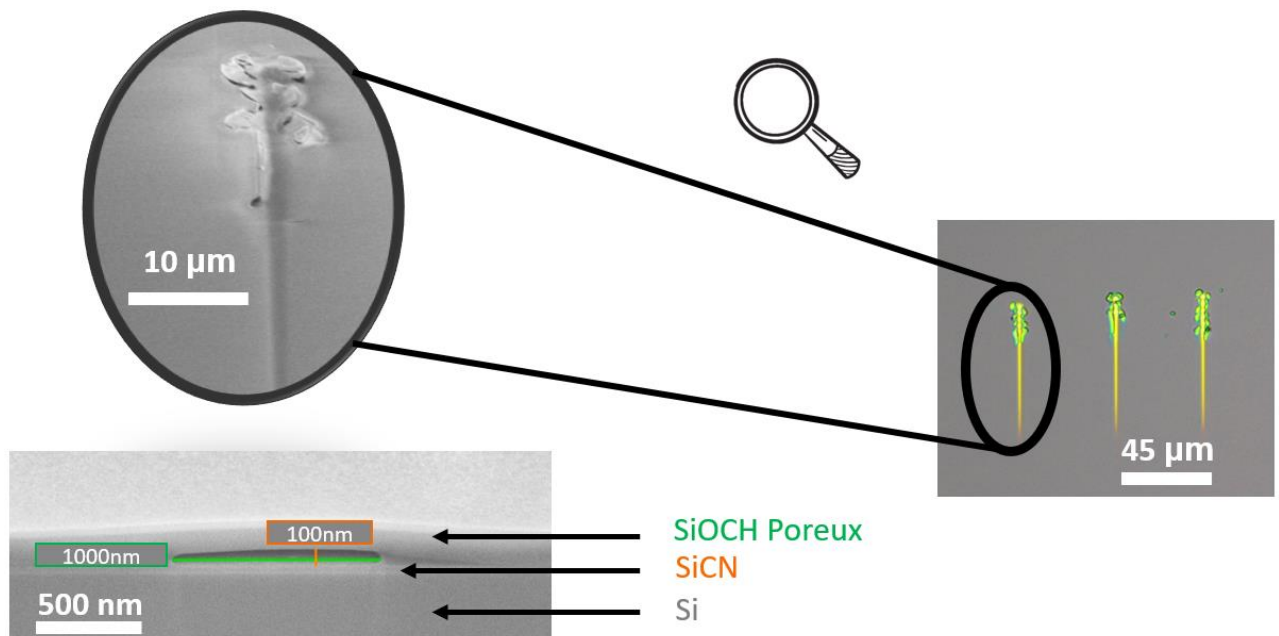


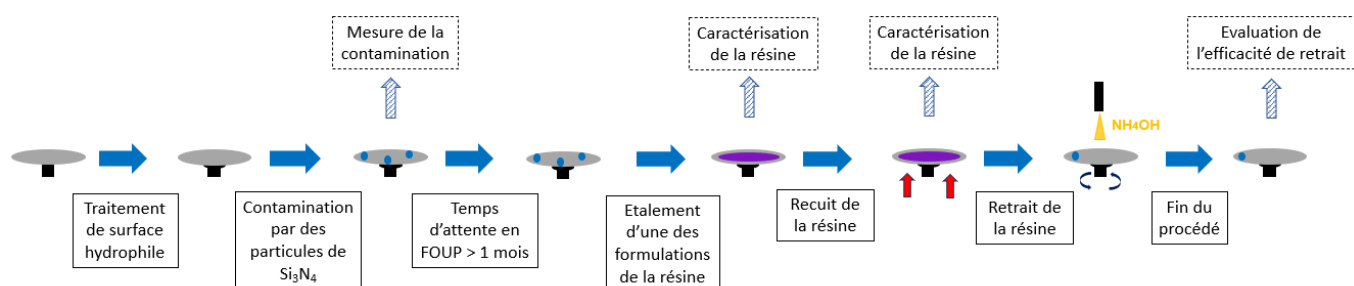
Figure 11 : Images MEB en vue du dessus et en coupe des déformations plastiques issues de l'utilisation de la caractérisation nanoscratch sur un empilement de SiCN et de SiOCH poreux

La délamination est bien présente à l'interface entre le dépôt de SiCN et celui de SiOCH poreux. Les résultats par Nanoscratch de la Figure 10 sont bien valides et confirment que la distribution d'eau ozonée sur le SiCN n'augmente pas les risques de délamination.

## 2. Variation de la proportion de mélange des deux polymères

Les tests d'efficacité du procédé présentés au sein de la section précédente ont permis de montrer ses limites face aux particules de taille inférieure à 100 nanomètres et possédant une adhésion importante aux substrats de silicium hydrophile. La préparation de surface n'est pas une solution pour répondre à cette problématique. L'une des solutions envisagées a été de modifier la formulation de la résine par rapport à la formulation standard. Plusieurs paramètres de cette formulation ont été évalués. Cette sous-section abordera les résultats et la compréhension obtenus pour des films de résine ayant des proportions de mélange des deux polymères différents de la résine standard.

Les plaques de silicium hydrophiles contaminées intentionnellement par des particules de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  seront utilisées au sein de cette sous-section pour évaluer l'efficacité de retrait particulaire. Elles auront eu un temps d'attente supérieur à un mois, chaque comparaison présentée dans cette sous-section utilise des plaques issues du même FOUP et donc ayant eu le même vieillissement. Le procédé utilisé au cours de cette sous-section est le suivant :



### II.2.A. Informations générales sur les formulations utilisées

Deux formulations distinctes de la formulation standard ont été principalement utilisées pour évaluer les conséquences de la variation des proportions de mélange des polymères solubles et non solubles à l'ammoniaque au sein du film de résine. Le [Tableau 4](#) donne l'épaisseur des films obtenus après un étalement à 1000 tours par minute, ainsi que les proportions estimées du polymère soluble au sein du film de résine.

Nom de la solution	Epaisseur mesurée par ellipsométrie pour un étalement à 1000 tours par minutes	Proportion estimée du polymère soluble dans le film de résine
Standard	94 nanomètres	7%
Riche en polymère soluble	92 nanomètres	>30%
Riche en polymère non soluble	92 nanomètres	<3%

*Tableau 4 : Epaisseur et proportion estimée du polymère non soluble au sein des différents films de résine*

Cette estimation est basée sur la hauteur des pics caractéristiques en ATR MIR de ces films de résine d'épaisseur similaire (la méthode explicitée en [section IV](#) du chapitre 2). Les spectres utilisés pour ces estimations sont fournis en [Figure 12](#). Les estimations sont faites dans l'hypothèse où la résine standard possède un volume de 7% de polymère soluble, information fournie par l'équipementier SCREEN. Par rapport à la solution standard, l'une des solutions est plus riche en polymère soluble tandis que la seconde est moins riche.



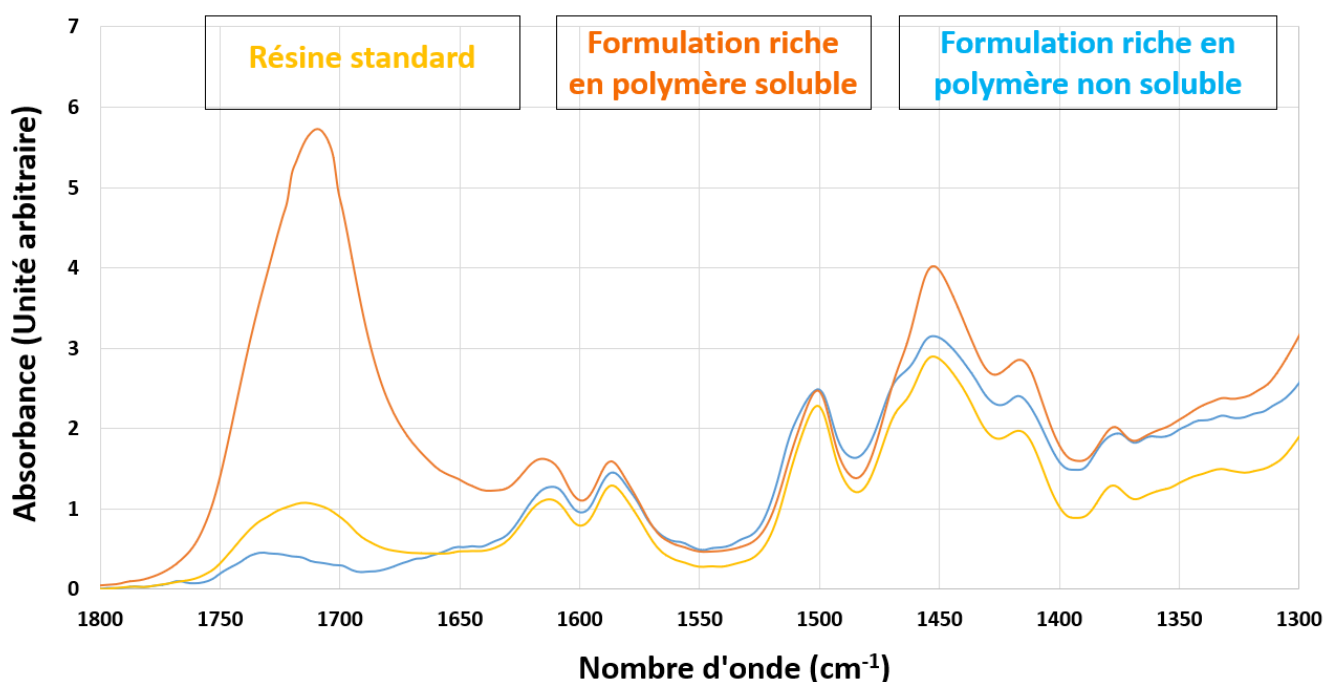


Figure 12 : Spectres ATR-FTIR obtenus en analysant différentes formulations de résines étalées sur des surfaces de silicium hydrophile

### II.2.B. Modification de l'organisation des polymères

Le chapitre III a permis d'établir que les deux polymères constitutifs de la résine possédaient une organisation particulière dépendant notamment de l'énergie de surface du substrat sur lequel était fait l'étalement. La modification des proportions de mélange est un autre paramètre qui joue sur cette organisation d'après des études menées sur les mélanges de deux polymères immiscibles [11] [12] [13]. Il convient donc tout d'abord d'étudier les organisations de ces deux films et de les comparer aux résultats du chapitre III obtenus avec la formulation standard. Le spectroscopie à force atomique est utilisé pour étudier la morphologie des cavités de polymère soluble présentes en surface, tandis que le ToF-SIMS est utilisé pour évaluer la présence de polymère soluble à l'interface avec le substrat. La Figure 13 fournit un exemple de scans AFM de cinq microns par cinq microns obtenus sur des résines étalées sur silicium hydrophile.

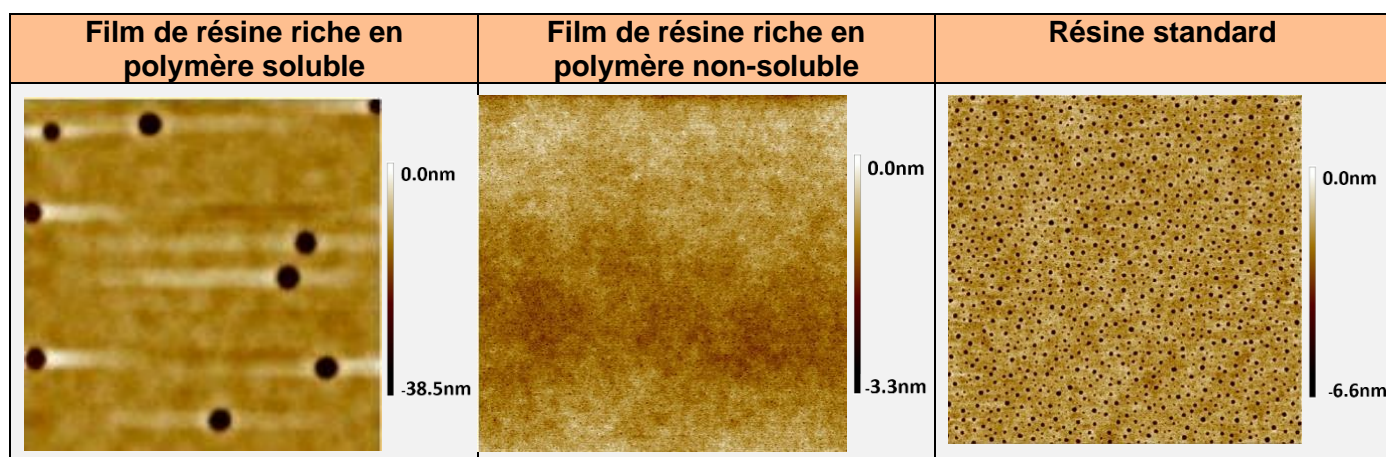


Figure 13 : Scans AFM de 5 microns par 5 microns des différentes formulations de résine étalé sur silicium hydrophile

Il apparaît visuellement que la taille des cavités varie en fonction de la formulation utilisée contrairement à leur forme qui reste circulaire. Cette taille semble augmenter avec la proportion de polymère soluble du mélange. Cette impression est confirmée par l'analyse de



- On observe des fortes intensités de l'ion  $\text{NH}_4^+$  aux premières secondes d'analyse, tandis que l'intensité de l'ion  $\text{Si}^+$  reste nulle. Plus la résine est riche en polymère soluble, plus cette intensité est importante. Ces résultats obtenus à faible temps de pulvérisation sont cohérents avec les observations AFM. On a vu que l'augmentation de la quantité de polymère soluble a pour conséquence la formation de domaines plus larges de la phase riche en polymère soluble à l'interface avec l'air, ce qui explique une intensité de l'ion  $\text{NH}_4^+$  supérieure.
- Cette intensité de l'ion  $\text{NH}_4^+$  va ensuite diminuer avec le temps de pulvérisation jusqu'à être quasiment nulle. On retrouve le fait que la phase riche en polymère soluble n'est majoritairement présente qu'au niveau des interfaces. L'intensité de l'ion  $\text{Si}^+$  reste nulle.
- Enfin, après environ 90 secondes de pulvérisation, les intensités des ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Si}^+$  augmentent brusquement pour les trois formulations. On a atteint l'interface avec le substrat de silicium. Plus la solution est riche en polymère soluble plus :
  - Le temps auquel se produit l'augmentation de l'intensité de l'ion  $\text{Si}^+$  augmente. Les trois films possédant une épaisseur proche ([Tableau 4](#)), on peut émettre l'hypothèse que la vitesse d'abrasion du polymère soluble à l'ammoniaque est inférieure à celle du polymère non-soluble. En augmentant sa proportion au sein de la formulation on augmente donc le nombre de cycles nécessaires pour atteindre l'interface de silicium.
  - La vitesse de croissance de l'intensité de l'ion  $\text{Si}^+$  diminue. On peut faire l'hypothèse que cela est lié à la dégradation de la planarité des films de résine. En effet, les scans AFM témoignent de l'augmentation de la profondeur des cavités avec l'augmentation de la quantité de polymère soluble. Cette non-uniformité de l'épaisseur du film entraîne que l'atteinte du substrat de silicium par l'abrasion ne se fait pas uniformément.
  - L'intensité maximale atteinte par l'ion  $\text{NH}_4^+$  augmente, ce qui nous permet de conclure que la présence de polymère soluble à l'interface augmente avec la proportion de polymère soluble contenue dans la formulation. En augmentant la proportion de polymère soluble dans la formulation, on augmente la surface du substrat de silicium en contact avec le polymère soluble.

### **II.2.C. Modification de la limite en énergie de surface du retrait du film de résine**

Les résultats présentés dans le chapitre 3 ont montré que l'une des causes de la dépendance du retrait du film de résine avec l'énergie de surface des substrats était la présence de domaines de résine soluble à l'ammoniaque à l'interface avec le substrat. La modification de ces domaines à l'interface avec le silicium hydrophile démontrée par les analyses des profils en profondeur obtenus par ToF-SIMS amène à se poser la question de la modification de la limite en énergie de surface du film de résine. Cette limite a été évaluée pour les différentes formulations à partir de plaques planes de SiCN oxydées par une distribution d'eau ozonée d'un temps variable. Les résultats sont regroupés en [Figure 15](#).

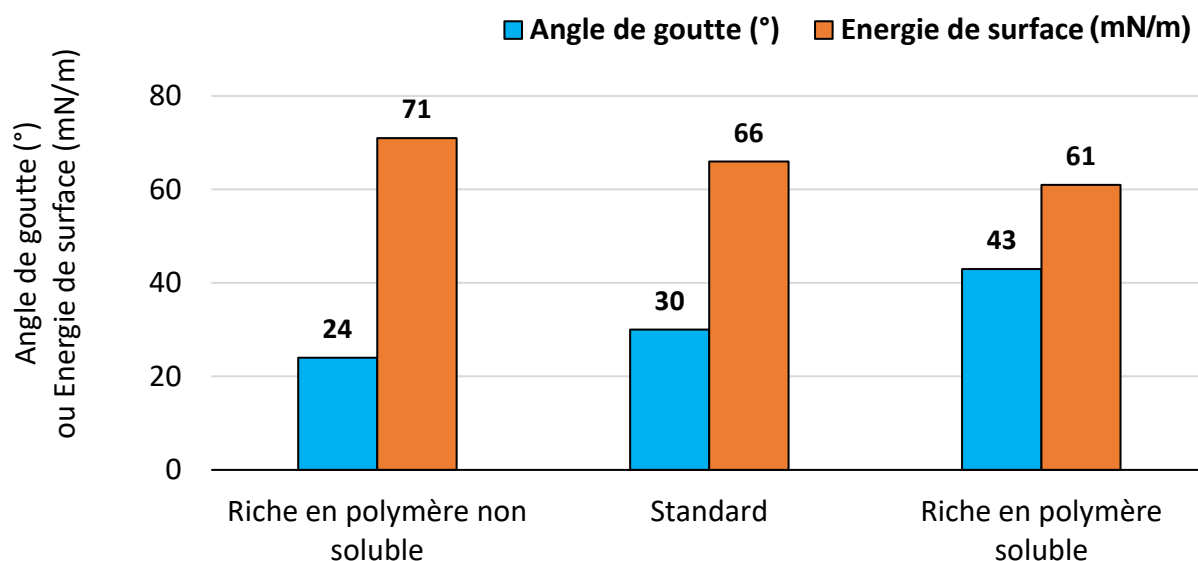


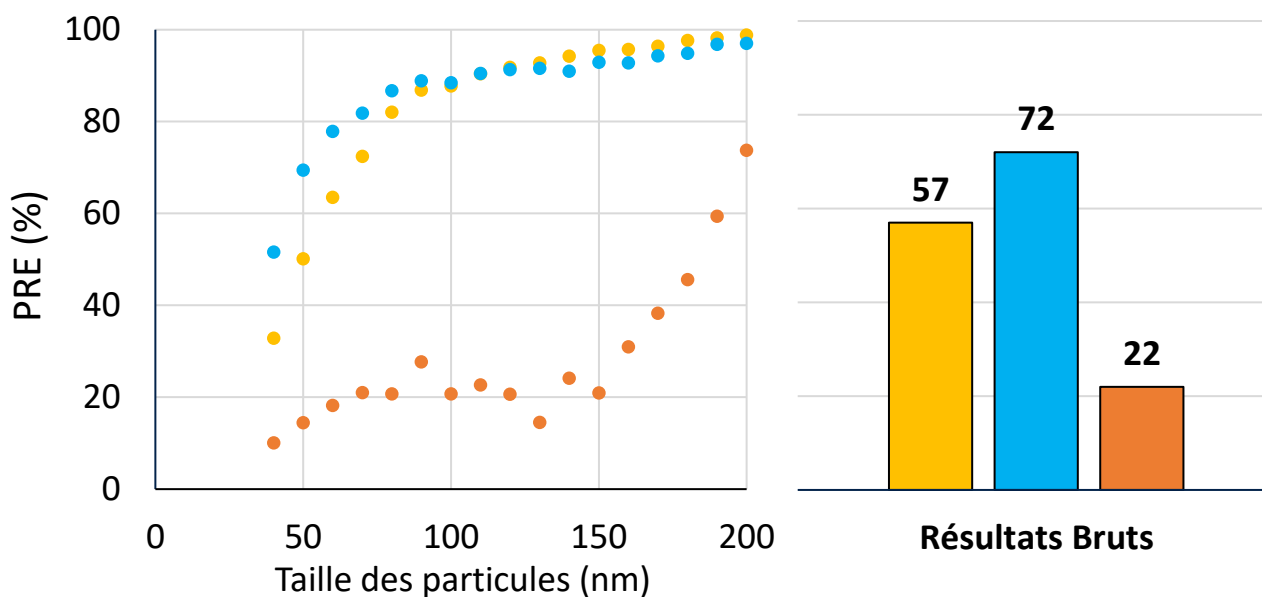
Figure 15 : Evolution de la limite de retrait du film de résine pour des formulations faisant varier la proportion de polymère soluble

L'évolution de cette limite de retrait est cohérente avec l'évolution de la surface entre le polymère soluble et le silicium hydrophile déduite des profils en profondeur de la Figure 19. L'augmentation de la surface entre le polymère soluble et le silicium hydrophile facilite le retrait de la résine et réduit donc l'énergie de surface limite à partir de laquelle se fait le retrait du film de résine. Il est intéressant de noter que malgré une intensité du pic de l'ion  $\text{NH}_4^+$  cent fois plus faible de la solution riche en polymère non soluble par rapport à la résine standard la limite de retrait reste d'un ordre de grandeur similaire. On peut attribuer cela au fait que cette limite n'est pas uniquement due à la présence de polymère soluble à l'interface comme les discussions du chapitre 3 l'ont montré.

Enfin, pour compléter cette étude on peut ajouter que sur silicium hydrophobe, l'échantillon riche en polymère soluble présente une organisation différente de celle qui a été présentée précédemment. Les analyses chimiques et le suivi de l'épaisseur du film par ellipsométrie ont permis d'établir que dans cette configuration, la résine s'organisait sous forme de deux couches distinctes. Une couche de polymère non-soluble à l'ammoniaque en contact avec le substrat, superposée à une couche de polymère soluble à l'ammoniaque en contact avec l'air. Cette organisation particulière a été utilisée durant cette thèse afin d'effectuer des caractérisations distinctes de chacun des deux polymères.

#### II.2.D. Modification de l'efficacité de retrait particulaire

La Figure 16 montre les résultats d'efficacité de retrait particulaire obtenus pour les différentes formulations sur des plaques de silicium hydrophiles contaminées par des particules de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ayant un temps d'attente de deux mois.



- Solution standard ● Solution riche en polymère non soluble ● Solution riche en polymère soluble

Figure 16 : Efficacité de retrait du procédé en utilisant différentes formulations de résine sur des particules de  $Si_3N_4$  déposées sur silicium hydrophile ayant eu un temps d'attente de deux mois

La dépendance du retrait avec la taille des particules est visible pour les trois formulations de résine. Néanmoins, cette dépendance est accentuée par la proportion de polymère soluble que contient la résine utilisée. Ainsi, l'efficacité obtenue avec la résine riche en polymère non soluble est bien supérieure aux deux autres formulations. On a vu précédemment que la présence de polymère soluble au niveau de l'interface avec le silicium facilite la délamination du film de résine. De la même manière, sa présence au niveau de l'interface avec la particule facilite la délamination de l'interface entre la particule et la résine. Cela a pour conséquence de réduire l'efficacité de retrait particulaire du procédé. Une formulation plus riche en polymère soluble entraînera qu'une plus grande surface de la particule sera recouverte du polymère soluble. La Figure 17 propose une représentation schématique de cette variation d'organisation de l'interface entre la résine et la particule avec la solution utilisée.

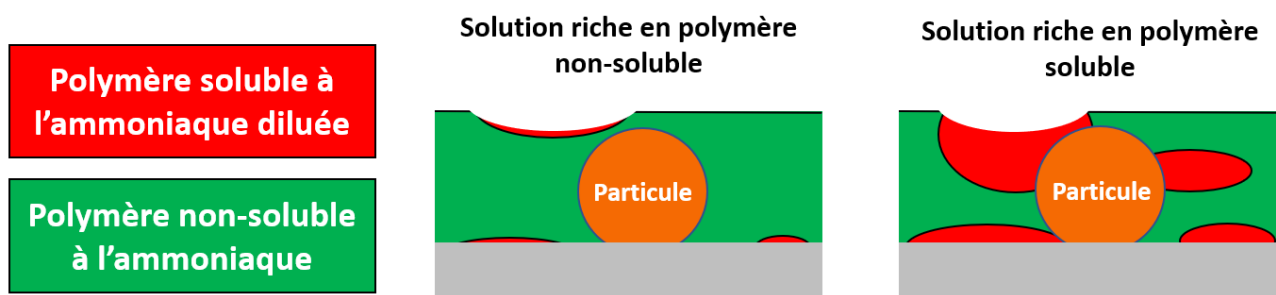
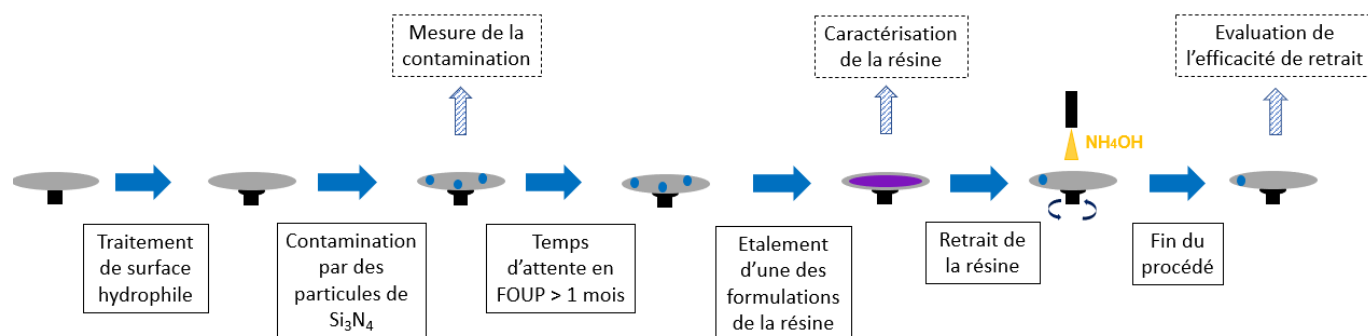


Figure 17 : Schémas de l'organisation des deux polymères au niveau d'une particule pour deux ratios de mélanges distincts

### 3. Variation de l'épaisseur du film de résine

Un second paramètre d'étude a été l'épaisseur du film de résine. Ce paramètre a été modifié en utilisant deux nouvelles formulations ou en faisant varier la vitesse de rotation de la plaque. L'enchaînement d'étapes utilisé dans cette sous-section est donc identique à celui utilisé dans la sous-section précédente.



### II.3.A. Informations générales sur les formulations utilisées

Le [Tableau 6](#) fournit l'épaisseur mesurée par ellipsométrie et les proportions du polymère soluble estimées à partir des spectres ATR MIR données en [Figure 18](#).

Nom de la solution	Epaisseur mesurée par ellipsométrie pour un étalement à 1000 tours par minutes	Proportion estimée du polymère soluble dans le film de résine
Standard	94 nanomètres	7% (information Merck)
Formulation épaisse	285 nanomètres	7%
Formulation micrométrique	1020 nanomètres	<3%

Tableau 6 : Epaisseur et proportion estimée du polymère non soluble au sein des différents films de résine

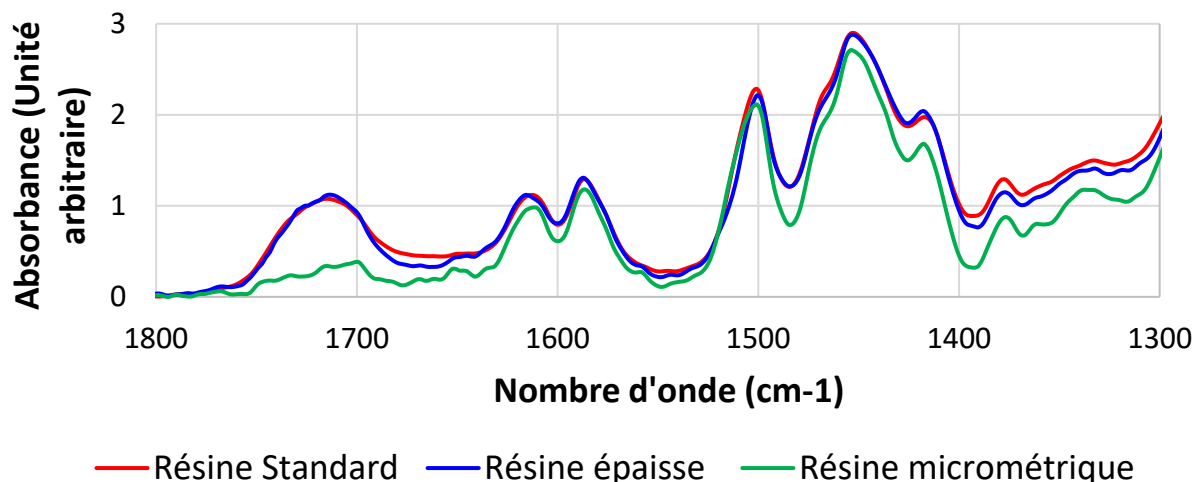


Figure 18 : Spectres ATR-FTIR obtenus en analysant différentes formulations de résine étalées sur des surfaces de silicium hydrophile

La formulation épaisse a donc une épaisseur environ trois fois plus importante que la formulation standard avec un étalement réalisé à 1000 tours minute et des proportions de mélange similaire. La formulation micrométrique a quant à elle des proportions de polymère soluble inférieures et ne pourra pas être directement comparée aux deux autres formulations présentées en [Tableau 6](#). Mais on pourra se référer à la formulation riche en polymère non soluble de la sous-section précédente qui possède des proportions similaires.

### II.3.B. Modification de l'organisation des polymères induite par la variation de l'épaisseur du film

La surface de ces différents films a été analysée par AFM, les scans obtenus sont donnés en [Figure 19](#).



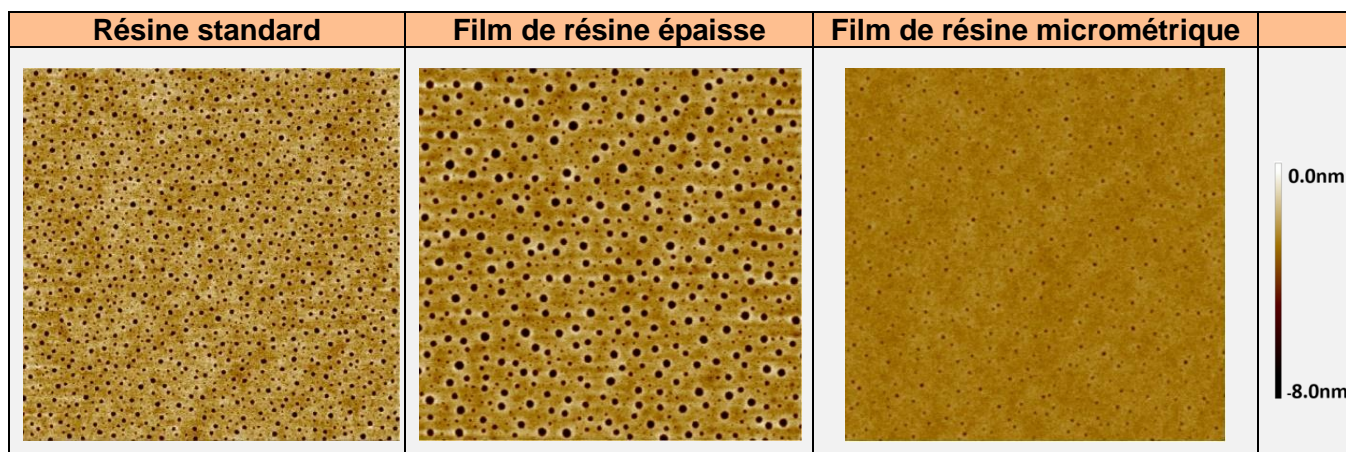


Figure 19 : Scans AFM de 5 microns par 5 microns des différentes formulations de résines étalées sur silicium hydrophile à 1000 tours par minute

Malgré une proportion de polymère soluble identique, les films de résine standard et de résine micrométrique possèdent des cavités de tailles distinctes. Le film de résine épaisse possède des cavités ayant un diamètre moyen 3 fois plus grand que celui du film de résine standard. Une même tendance est visible en comparant le film micrométrique avec la formulation riche en polymère non soluble du paragraphe précédent. Cet écart témoigne d'une différence d'organisation des deux polymères au sein du film en raison de la différence d'épaisseur à proportion de mélange identique. La formation des cavités a été décrite en [sous-section V.2](#) du chapitre 1. On peut supposer qu'à vitesse de rotation et proportion de mélange identique, une variation de l'épaisseur modifie la formation des cavités, avec par exemple une modification de l'épaisseur du film de polymère soluble dont sont issues les cavités.

Les analyses des profils en profondeur de la [Figure 20](#) permettent de constater que cette modification de l'organisation des deux polymères se traduit aussi par des modifications au niveau de l'interface avec le silicium hydrophile.

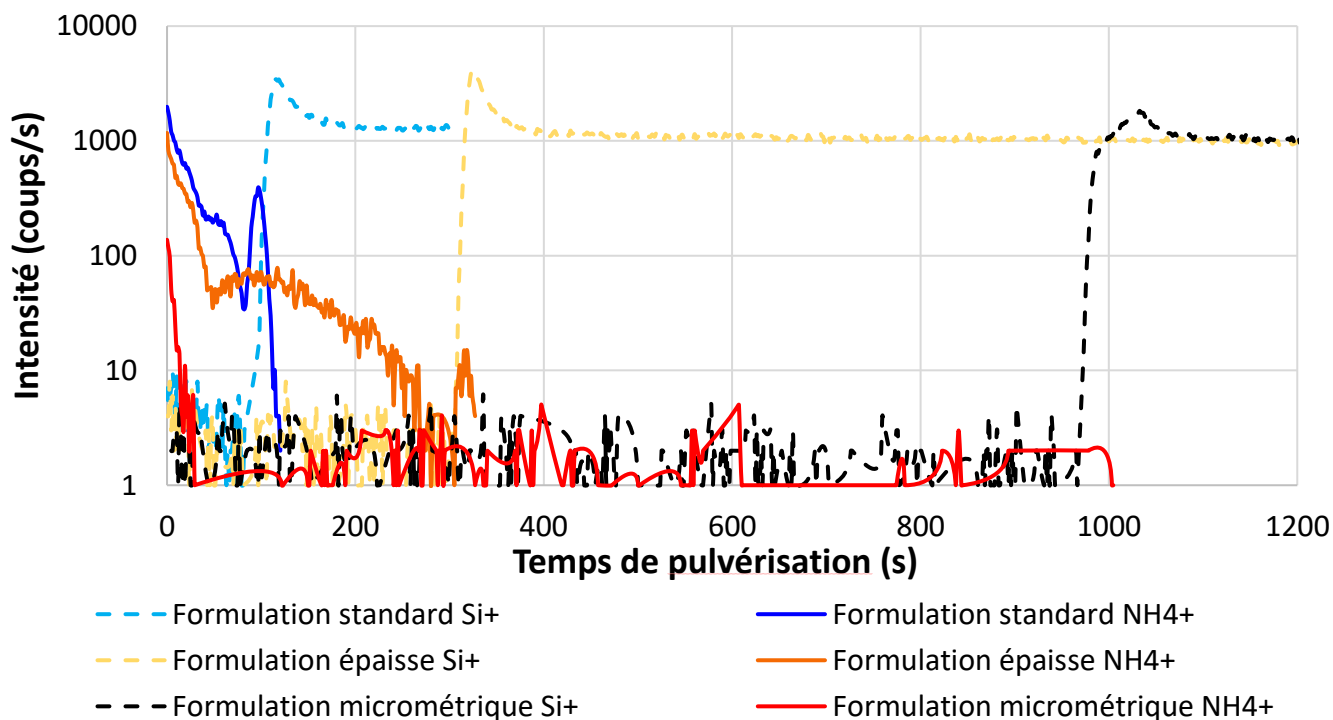


Figure 20 : Profils en profondeur obtenus par ToF-SIMS de l'intensité des ions secondaires  $\text{Si}^+$  et  $\text{NH}_4^+$  des formulations standard, épaisse, micrométrique étalées sur des surfaces de silicium hydrophile à 1000 tours par minute

En comparant le pic d'intensité de l'ion  $\text{NH}_4^+$  des formulations standard et épaisse qui ont des proportions de mélange similaire, on constate qu'il est dix fois moins intense pour la formulation épaisse. Une quantité moindre de polymère soluble se situe donc à l'interface avec le silicium pour la formulation épaisse comparativement à la formulation standard. La modification de l'organisation des deux polymères au sein du film de résine par la variation d'épaisseur de ces films est donc validée par AFM et par ToF-SIMS. L'intensité de l'ion  $\text{NH}_4^+$  de la formulation micrométrique ne témoigne pas de pic au niveau de l'interface avec le silicium en raison de sa faible proportion en polymère soluble.

### II.3.C. Modification de la limite en énergie de surface du retrait du film de résine

La Figure 21 fournit les limites de retrait du film de résine obtenues pour la formulation riche en polymère non soluble et la formulation micrométrique. Ces deux solutions possèdent une proportion de mélange et une quantité de polymère soluble au niveau de l'interface similaires.

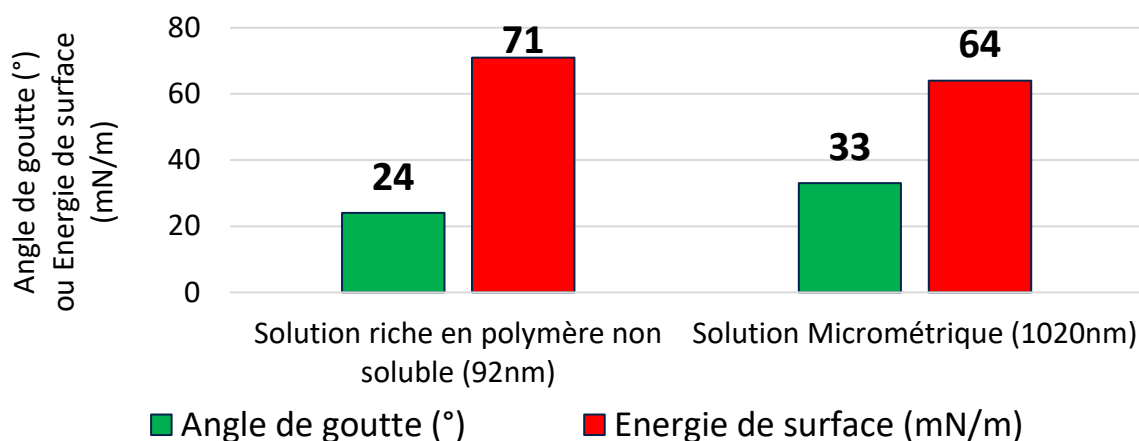


Figure 21 : Evolution de la limite de retrait du film de résine lors de la variation de l'épaisseur du film

Pourtant, la limite de retrait en énergie de surface de la solution micrométrique est moins importante : on arrive donc à retirer cette formulation sur un intervalle d'énergie de surface plus important. L'expression de la contrainte limite de décollement d'un film mince sur un substrat plan nous permet de comprendre cette évolution. Son expression est rappelée ci-dessous. En multipliant par dix l'épaisseur du film de résine, on réduit par un facteur 3 la contrainte nécessaire à la délamination du film, ce qui explique pourquoi on facilite le retrait du film de résine. L'augmentation de l'épaisseur du film facilite aussi la fissuration du film de résine d'après les équations présentées en chapitre III.

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2 \times E_f \times \Gamma}{(1 - \nu_f^2) \times h_f}}$$

Équation 1 : Contrainte critique de décollement d'un film mince soumis à des contraintes de tension

Avec  $E_f$  le module d'Young du film de résine,  $h_f$  l'épaisseur du film mince,  $\nu_f$  le coefficient de poisson du film mince et  $\Gamma$  l'énergie nécessaire à la propagation d'une fissure interfaciale qui va dépendre de l'énergie d'adhérence entre le film mince et le substrat, et  $\sigma$  la contrainte à laquelle est soumis le film. La diminution de la présence du polymère soluble à l'interface avec le substrat constaté en Figure 20 est une autre explication possible à cette évolution de la limite de retrait.

### II.3.D. Variation de l'épaisseur par la vitesse de rotation utilisée lors de l'étalement

Afin de modifier l'épaisseur des films de résine, on peut modifier la vitesse de rotation utilisée durant l'étalement des solutions. Les épaisseurs obtenues par ellipsométrie de ces trois formulations, pour des vitesses de rotation de 500, 1000 et 3000 tours par minute sont données en Figure 22.

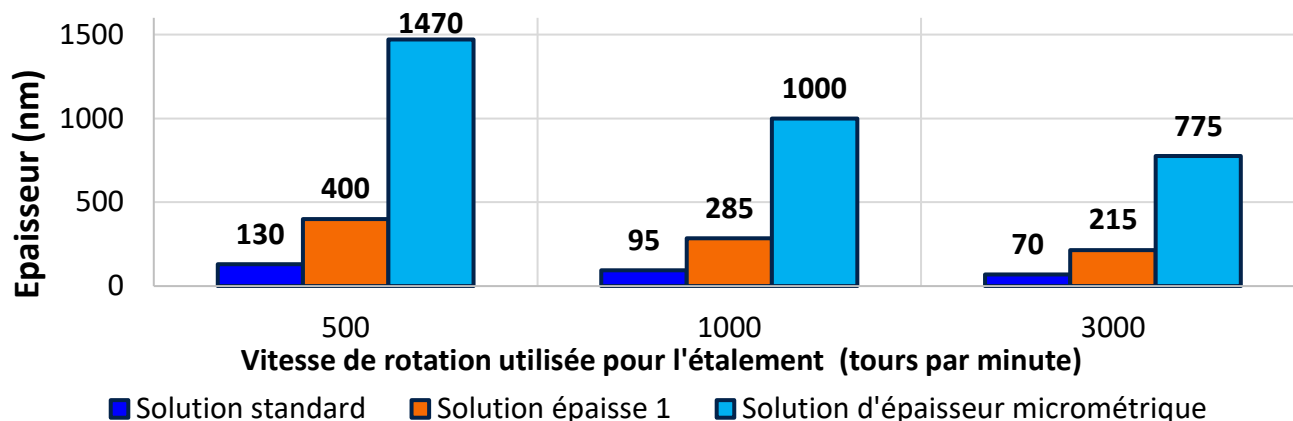


Figure 22 : Epaisseur obtenue par ellipsométrie des différentes formulations pour différentes vitesses de rotation

La diminution de la taille des cavités avec la réduction de l'épaisseur du film est aussi constatée en modifiant l'épaisseur des films de résine lors de l'étalement. La Figure 23 fournit l'exemple des scans obtenus pour la formulation épaisse et trois vitesses de rotation d'étalement différentes.

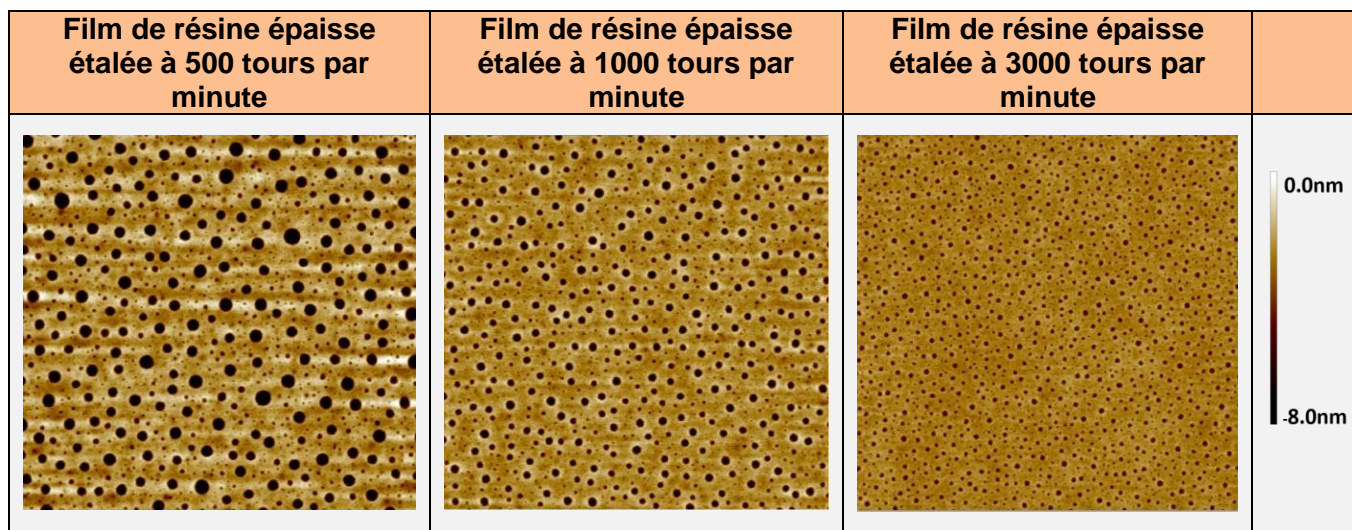


Figure 23 : Scans AFM de 5 microns par 5 microns de la formulation épaisse étalée sur silicium hydrophile avec différentes vitesses de rotation

A formulation identique, une vitesse de rotation plus importante durant l'étalement modifie la vitesse d'évaporation du solvant et donc la vitesse de formation du film de résine. En élevant la vitesse de rotation, on augmente la vitesse d'évaporation du film de résine et donc on accélère la formation des domaines des polymères. On peut donc supposer que l'augmentation de la vitesse de rotation accroît les instabilités mécaniques à l'origine de la formation des cavités. Le film de résine soluble se briserait alors de manière différente, modifiant les cavités formées. Les analyses des profils en profondeur obtenus par ToF-SIMS sur le film de résine épaisse étalé en utilisant différentes vitesses de rotation montrent des

tendances similaires à celles constatées au paragraphe précédent. On constate notamment la réduction de l'intensité du pic de l'ion  $\text{NH}_4^+$  avec l'augmentation de l'épaisseur du film. Les résultats sont fournis en Figure 24.

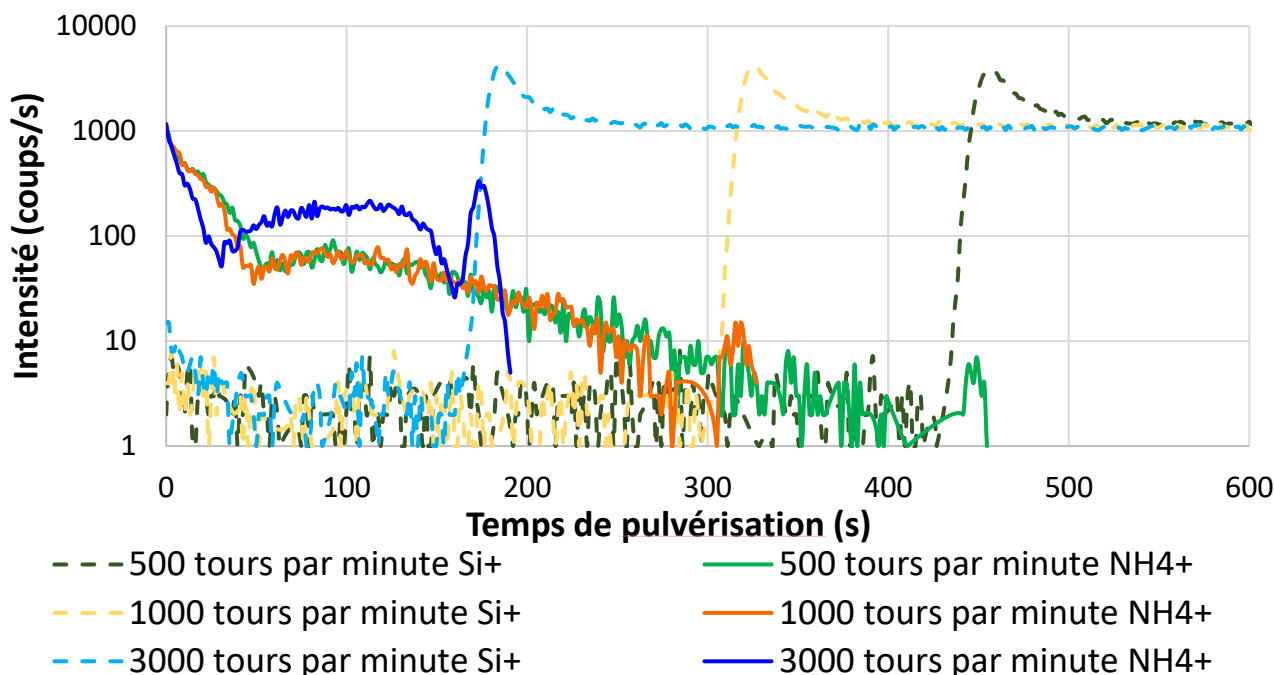


Figure 24 : Spectres ToF-SIMS des profils en profondeur de l'intensité des ions secondaires  $\text{Si}^+$  et  $\text{NH}_4^+$  de la formulation épaisse étalée sur des surfaces de silicium hydrophile à 500, 1000 et 3000 tours par minute

### II.3.E. Modification de l'efficacité de retrait particulaire induite

La Figure 25 fournit les résultats d'efficacité de retrait particulaire pour les trois formulations étudiées dans cette sous-section, et la formulation riche en polymère non soluble utilisée en sous-section II.2 de ce chapitre. En raison des proportions de mélange de ces différentes formulations et de l'influence qu'a ce paramètre sur l'efficacité du procédé, il convient de comparer la formulation standard à la formulation épaisse (7% de polymère soluble à l'ammoniaque), et la formulation micrométrique à la formulation riche en polymère non soluble épaisse (<3% de polymère soluble à l'ammoniaque) pour pouvoir conclure sur l'influence de la variation d'épaisseur du film de résine.

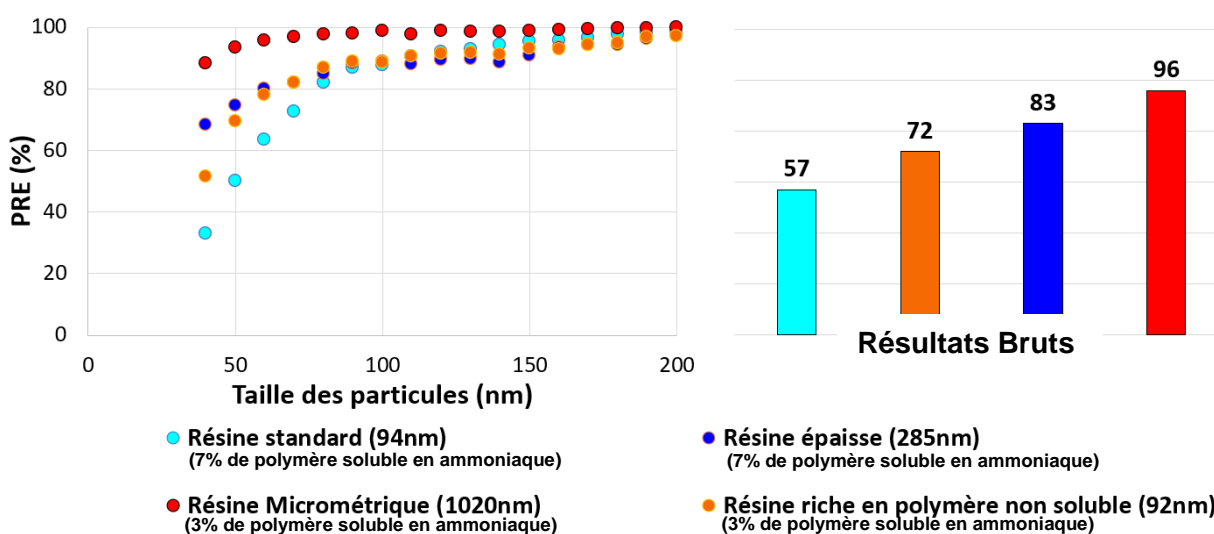


Figure 25 : Efficacité de retrait du procédé en utilisant différentes formulations de résine sur des particules de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  déposées sur silicium hydrophile ayant eu un temps d'attente de deux mois



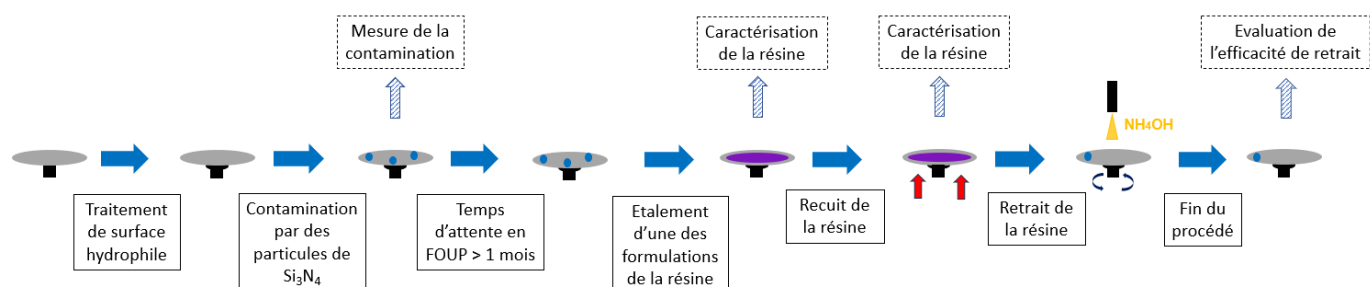
L'augmentation de l'épaisseur du film de résine à proportion de mélange identique augmente fortement l'efficacité de retrait particulaire pour chaque taille de particule. L'augmentation brute de PRE est d'environ 25% pour chaque comparaison en raison de la forte augmentation d'efficacité pour des tailles de particules comprises entre 40 et 60 nm. A partir des discussions du paragraphe précédent, on peut avancer deux explications à cette augmentation d'efficacité :

1. Malgré une proportion de mélange identique, l'augmentation de l'épaisseur du film diminue la proportion de polymère soluble au niveau de la particule.
2. L'augmentation de l'épaisseur du film de résine modifie la répartition de la contrainte au sein du film lors du soulèvement du film de résine par les forces de portance. De la même manière que pour le cas d'un film de résine sur un substrat plan, cette nouvelle répartition de la contrainte pourrait cette fois défavoriser la délamination de l'interface entre la particule et la résine. Une contrainte plus importante serait nécessaire à la délamination de l'interface entre la particule et la résine. Un tel impact aurait pour conséquence d'augmenter l'efficacité de retrait particulaire.

Les variations d'épaisseur sont moins importantes lorsque l'on procède par variation de la vitesse de rotation utilisée lors de l'étalement. Les variations d'efficacité de retrait particulaire constatées sont donc moins prononcées et comprises dans l'intervalle d'incertitude de  $\pm 5\%$ .

#### 4. Ajout d'une étape de recuit de la résine

Une autre piste explorée afin d'améliorer l'efficacité du procédé de retrait particulaire a été l'ajout d'une étape de recuit après étalement de la résine. Le recuit est effectué quelques minutes après l'étalement de la résine par plaque chauffante sur l'équipement de lithographie SOKUDO DUO. Dans l'ensemble de cette sous-section, la formulation utilisée est la formulation standard. L'enchaînement d'étapes du procédé dans cette sous-section est :



##### II.4.A. Variation de l'organisation du film de résine

La durée du recuit a été fixée à 40s et la température de recuit a été évaluée sur un intervalle allant de 100°C à 200°C. Les épaisseurs obtenues par ellipsométrie après ces recuits sont présentées en [Tableau 7](#).

Température de recuit utilisée	Epaisseur mesurée par ellipsométrie pour un étalement à 1000 tours par minute	Proportion estimée du polymère soluble dans le film de résine
Pas de recuit	94 nanomètres	7% (information Merck)
100°C	91 nanomètres	Pas évalué
130°C	82 nanomètres	7%
150°C	83 nanomètres	Pas évalué
180°C	79 nanomètres	Pas évalué
200°C	81 nanomètres	Pas évalué

Tableau 7 : Epaisseur de films de résine standard après recuit et leur proportion estimée en polymère non soluble

Le solvant PGME utilisé pour l'étalement de la résine possède une température d'ébullition de 120°C. Lorsque le recuit effectué est supérieur à 120°C, il y a évaporation de l'intégralité du solvant résiduel, expliquant la réduction de l'épaisseur du film de résine jusqu'à environ 82nm mesurée par les mesures par ellipsométrie en [Tableau 7](#). Les variations d'épaisseur pour les recuits supérieurs à 120°C sont expliquées par les incertitudes de mesure et ne sont pas significatives. Avec un recuit à une température de 100°C, inférieure à la température d'ébullition du PGME, le solvant résiduel n'est pas évaporé et il n'y a donc pas de diminution de l'épaisseur. La [Figure 26](#) fournit les spectres ATR-FTIR utilisés pour les estimations de la proportion de polymère soluble données en [Tableau 7](#). On observe que les deux polymères ne sont pas modifiés par l'ajout d'un recuit à 130°C.

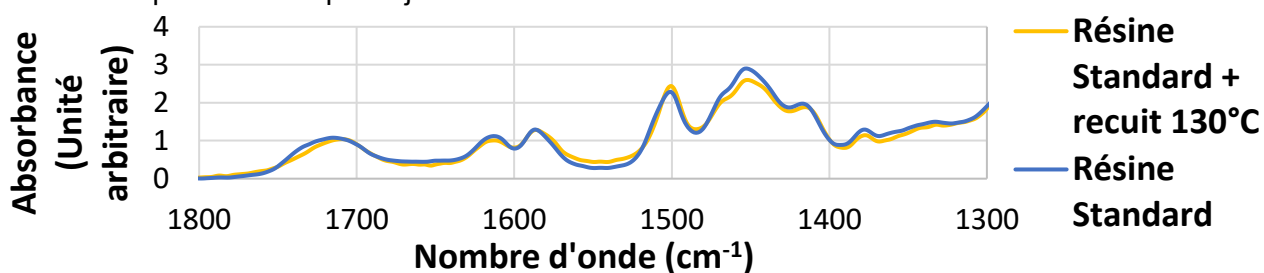


Figure 26 : Spectres ATR-FTIR obtenus en analysant différentes formulations de résine étalées sur des surfaces de silicium hydrophile

La présence d'un recuit n'a pas de raison de modifier les proportions de mélange, ce qui est validée par les analyses des spectres présentées en [Figure 26](#). Ces films de résine ont pu être observés par AFM, les scans obtenus sont présentés en [Figure 27](#).

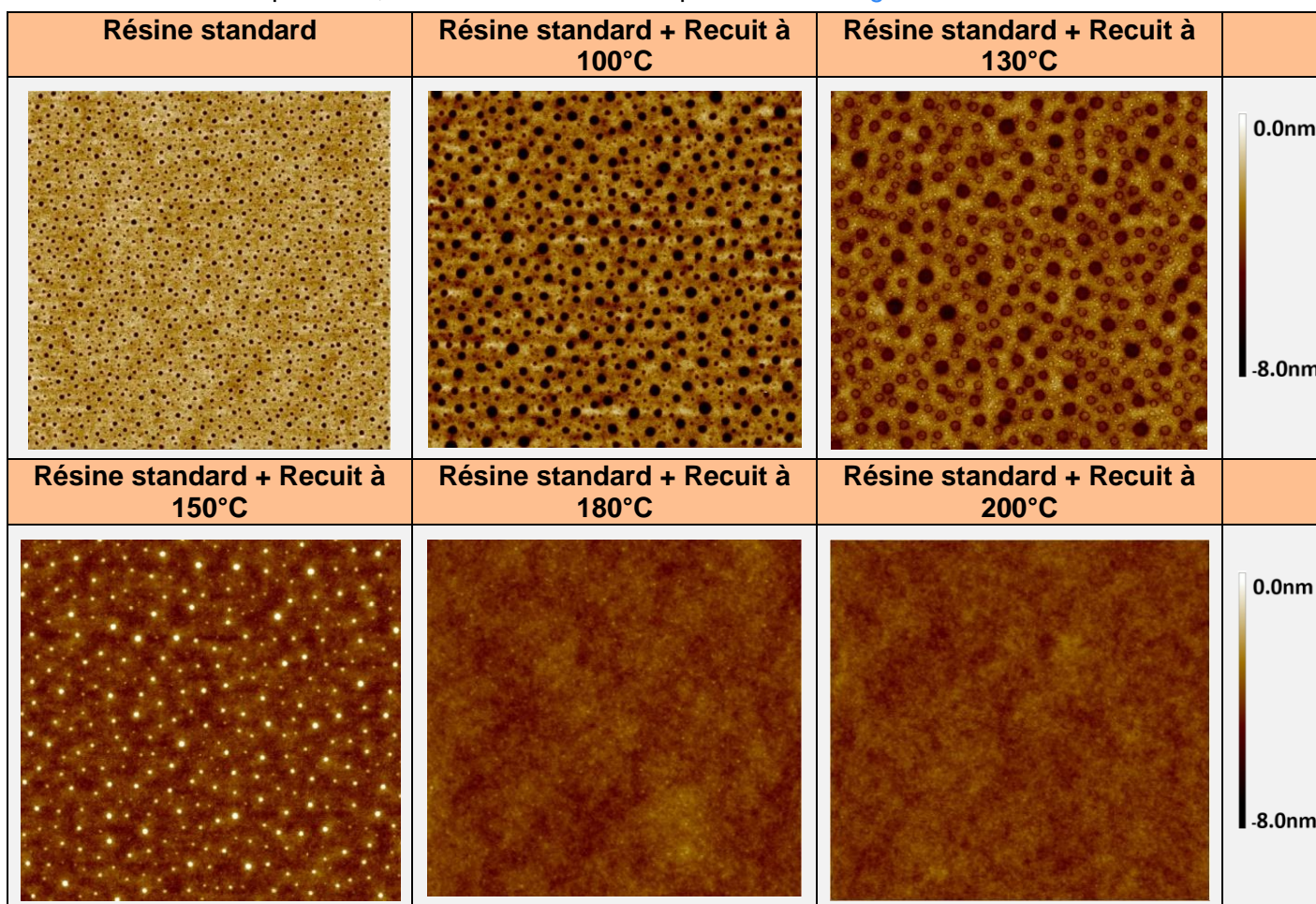


Figure 27 : Scans AFM de 5 microns par 5 microns du film de résine standard étalé sur silicium hydrophile après différentes températures de recuit



Les scans AFM de ces différents films de résine témoignent d'une évolution progressive de l'organisation du film de résine avec l'augmentation de la température de recuit. Les scans du film n'ayant pas eu de recuit et celui recuit à 100°C possèdent une organisation proche avec des cavités circulaires. On note toutefois un élargissement de ces cavités avec l'ajout du recuit à 100°C. Plus la température de recuit augmente, plus l'on s'éloigne de cette organisation initiale avec une disparition progressive des cavités. A 130°C, la profondeur des cavités diminue de moitié. A 150°C, des piliers de 2nm de haut apparaissent à la surface de l'échantillon, soit une organisation inversée par rapport aux cavités initiales. Les cavités étant des marqueurs de la présence du polymère soluble on peut émettre l'hypothèse qu'un recuit à 150°C modifie l'organisation du film de résine et qu'un phénomène de dégradation des polymères présents dans la résine apparaît. Pour rappel, ces cavités se forment lors de l'étalement en raison de l'évaporation rapide du solvant ([sous-section V.2](#) du chapitre 1). En raison de l'évaporation rapide du solvant lors de la centrifugation par rapport à la cinétique plus lente de séparation des phases, l'organisation des domaines après l'étalement n'est pas à l'équilibre [14]. Un recuit après étalement permet d'augmenter la mobilité des chaînes de polymère ce qui va rapprocher le système de l'équilibre et donc modifier l'organisation des domaines [15] [16]. Les recuits à 180°C et 200°C ne laissent plus apparaître de singularités.

Ces scans ont été obtenus sur des films étalés sur silicium hydrophile. Ils ont été comparés à des films étalés sur silicium hydrophobe mais aucune différence majeure n'a été constatée.

Afin d'étudier cette réorganisation des polymères par diffusion thermique des analyses des profils en profondeur ont été réalisées par ToF-SIMS sur les échantillons recuits à 100°C et 130°C. Les résultats sont regroupés en [Figure 28](#).

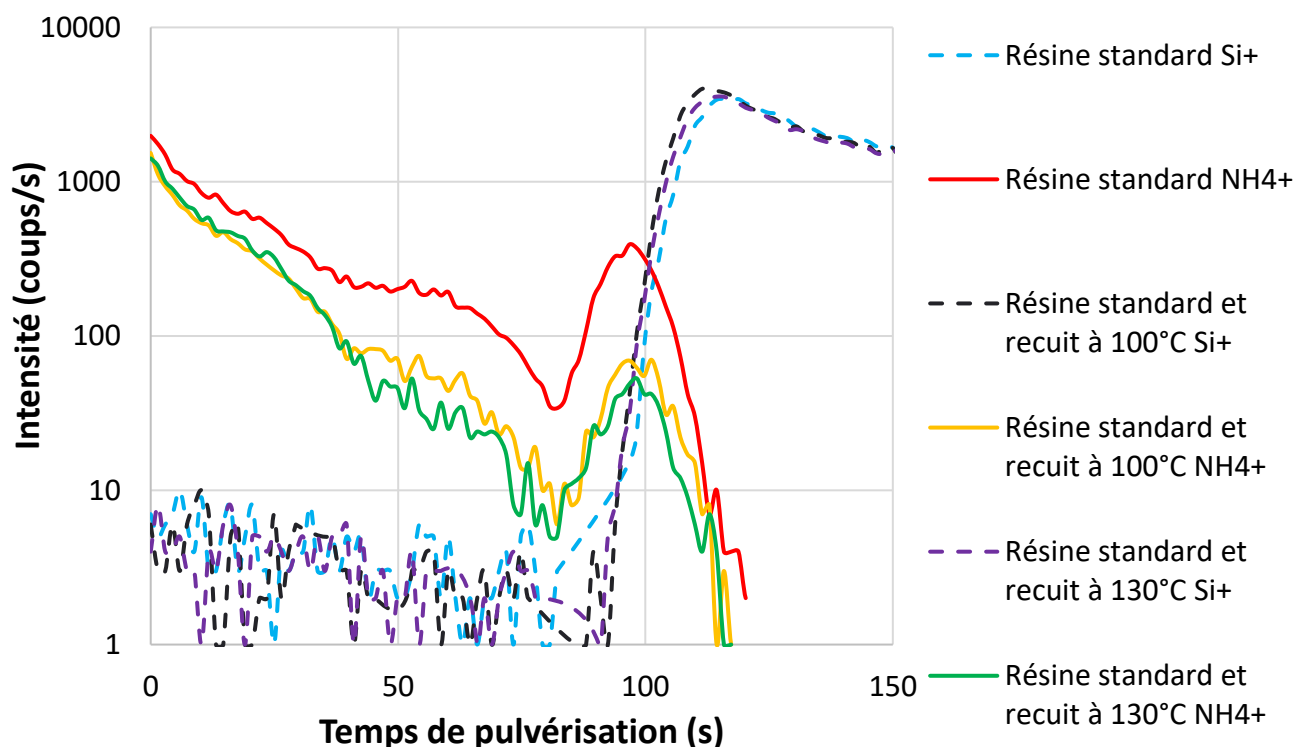


Figure 28 : Profils en profondeur obtenus par ToF-SIMS de l'intensité des ions secondaires  $\text{Si}^+$  et  $\text{NH}_4^+$  des films de résine standard après différents recuits et étalés sur des surfaces de silicium hydrophile

Les courbes d'intensité de l'ion  $\text{Si}^+$  sont identiques pour ces trois échantillons. La variation des courbes d'intensité des ions  $\text{NH}_4^+$  des échantillons recuits par rapport à leur référence témoignent d'un écart. Les échantillons recuits sont similaires entre eux. Les principales différences entre ces échantillons et la référence sont la diminution de l'intensité de l'ion  $\text{NH}_4^+$

en tout point, et le décalage du pic d'intensité de l'ion  $\text{NH}_4^+$  au niveau de l'interface avec le silicium. Ce pic n'apparaissait plus clairement en échelle linéaire ce qui a motivé la représentation en échelle logarithmique de ce graphique. La diminution de l'intensité de l'ion  $\text{NH}_4^+$  amène à se poser la question de la conséquence du recuit sur l'émission de cet ion.

En complément de ces spectres, des analyses par ToF-SIMS ont été réalisées sur la formulation riche en polymère soluble ayant eu un recuit. La [Figure 29](#) correspond aux profils en profondeur obtenus.

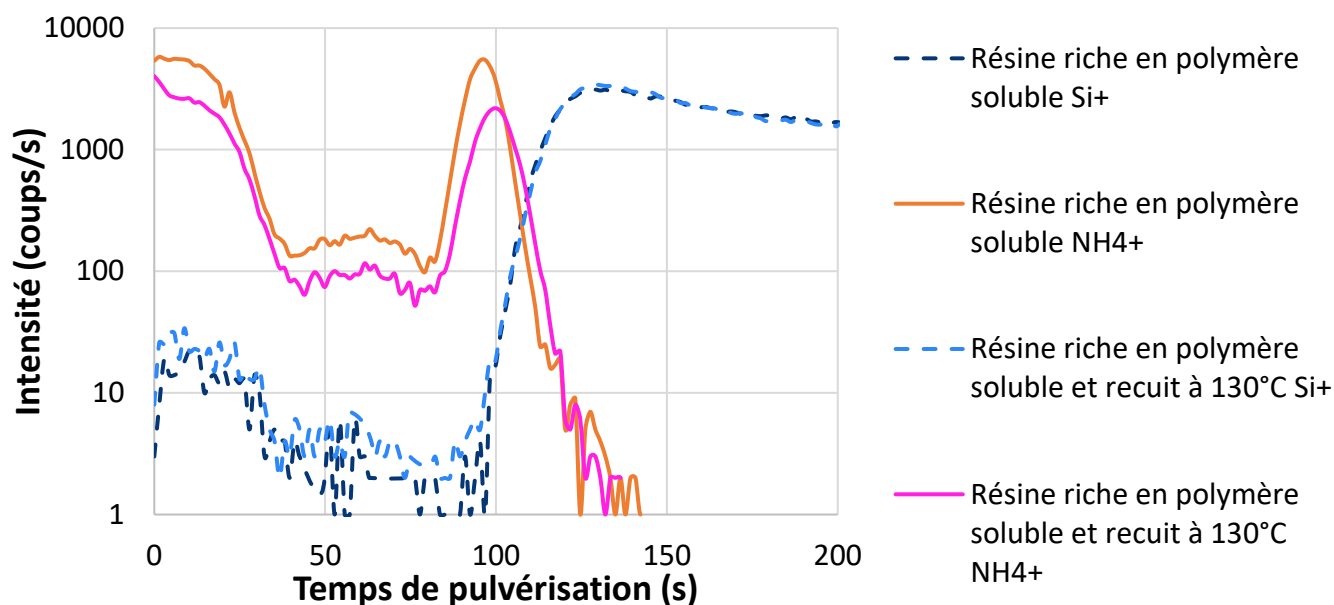


Figure 29 : Profils en profondeur obtenus par ToF-SIMS de l'intensité des ions secondaires  $\text{Si}^+$  et  $\text{NH}_4^+$  des films de résine riche en polymère soluble après différents recuits et étalés sur des surfaces de silicium hydrophile

On retrouve sur ces spectres la diminution de l'intensité de l'ion  $\text{NH}_4^+$  avec l'ajout d'un recuit et le décalage du pic d'intensité au niveau de l'interface avec le silicium par rapport à l'échantillon non recuit. Le pic de  $\text{Si}^+$  n'est lui pas modifié. On peut émettre l'hypothèse que ces deux conséquences sont dues à deux phénomènes distincts :

1. Le recuit modifie la génération d'ions secondaires  $\text{NH}_4^+$  issus du polymère non soluble. On peut parler d'un effet de matrice, l'émission de cet ion ne peut être obtenue que pour un environnement chimique précis de la chaîne de polymère. Le recuit et la réorganisation des chaînes seraient défavorables à cet environnement expliquant la baisse d'intensité de l'ion  $\text{NH}_4^+$  qui était déjà observable en [Figure 28](#). L'évaporation de l'intégralité du solvant résiduel peut être une cause de cet effet de matrice. Les effets de matrice en ToF-SIMS sur des mélanges de matériaux organiques ont notamment été étudiés par Alexander Shard [17] et Claire Guyot [18].
2. Le décalage du pic de  $\text{NH}_4^+$  sans que celui du  $\text{Si}^+$  ne soit modifié traduit la diffusion du polymère soluble vers l'interface avec le silicium hydrophile. En effet la [section I](#) du chapitre 3 a permis d'établir que le polymère soluble se situait préférentiellement au niveau de l'interface avec le silicium hydrophile. La mobilité des chaînes de polymères pendant leur recuit leur permet de se rapprocher d'un état d'équilibre en se réorganisant au niveau de l'interface avec le silicium hydrophile. L'état favorisé étant la présence de polymère soluble à cette interface, c'est vers cet état que le système ira.

Si le recuit amène à une diffusion du polymère soluble vers l'interface dans le cas où elle est à tendance hydrophile alors on devrait voir une diminution de la limite de retrait du film de résine en énergie de surface avec l'ajout d'un recuit. En effet, l'augmentation de la présence

du polymère soluble à l'interface est favorable au retrait du film de résine. Cette évolution est constatée dans les faits comme en témoignent les résultats de la [Figure 30](#).

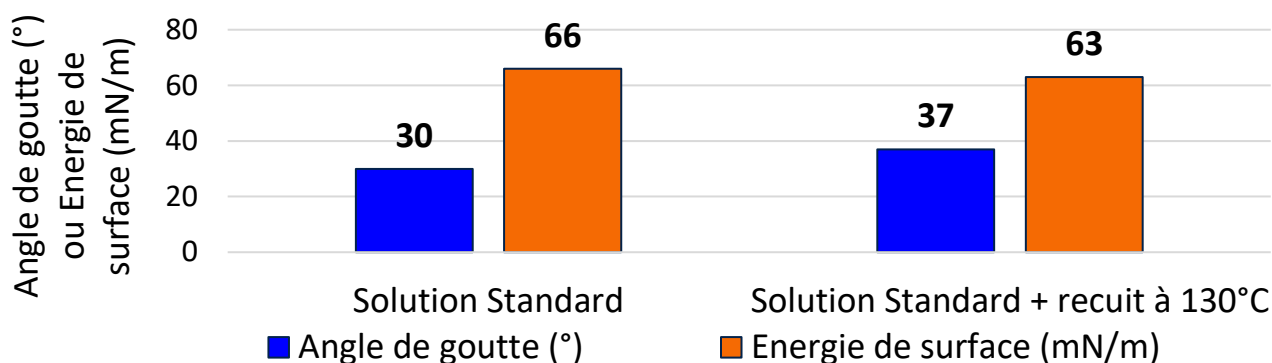
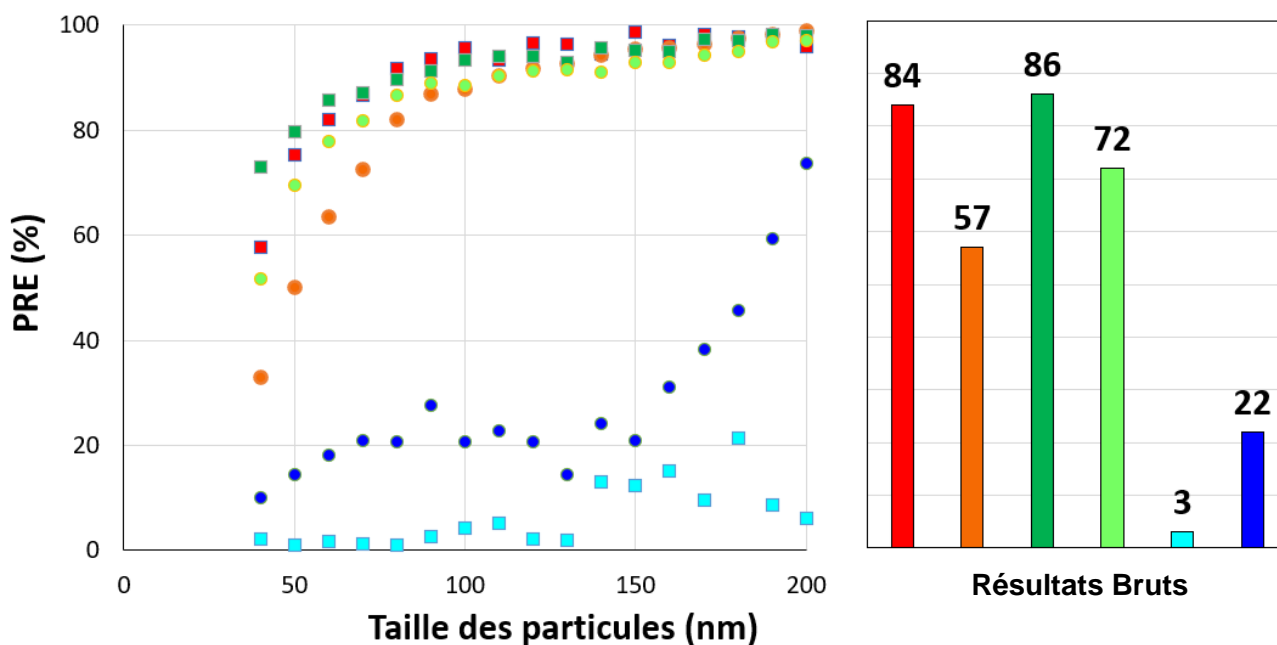


Figure 30 : Evolution de la limite de retrait du film de résine pour une formulation standard avec et sans recuit

L'ajout d'un recuit permet donc de diminuer la valeur limite de retrait du film de résine, le retrait est possible sur un plus grand intervalle d'énergie de surface.

#### II.4.B. Conséquence sur le retrait du film de résine et l'efficacité de retrait particulaire

Dans la continuité des analyses des profils en profondeur par ToF-SIMS, la [Figure 31](#) fournit les résultats PRE avec et sans recuit de 130°C pendant 40s pour les trois formulations de la [sous-section II.2](#) où la proportion de polymère soluble est variable.



- Recuit résine standard
- Recuit résine riche en polymère non soluble
- Recuit résine riche en polymère soluble
- Résine standard
- Résine riche en polymère non soluble
- Résine riche en polymère soluble

Figure 31 : Efficacité de retrait du procédé en utilisant différentes formulations de résine et un recuit de 130°C pendant 40s sur des particules de  $Si_3N_4$  déposées sur silicium hydrophile ayant eu un temps d'attente d'un mois

On constate que l'ajout d'un recuit à 130°C n'a pas le même impact sur les différentes formulations. Dans le cas de la formulation riche en polymère soluble, le recuit réduit l'efficacité du procédé, en rendant le retrait inefficace sur les particules. Au contraire, pour les

deux autres formulations moins riches en polymère soluble, le recuit augmente l'efficacité de retrait. L'augmentation de l'efficacité de retrait particulaire avec l'ajout du recuit est de 14% pour la formulation riche en polymère non soluble, contre 27% pour la formulation standard. Les analyses par ToF-SIMS de la résine standard ont permis de conclure à la diffusion du polymère soluble vers la surface du substrat hydrophile avec le recuit. On peut émettre l'hypothèse qu'au moins une proportion du polymère soluble initialement à l'interface des particules de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  va diffuser vers la surface de silicium hydrophile. Cette diffusion entraîne une augmentation de la surface entre la particule et le polymère non-soluble, entravant la délamination de cette interface et augmentant donc la probabilité de retirer la particule. Cette variation de la surface entre la particule et le polymère non-soluble expliquait déjà les variations d'efficacité constatées avec les différentes formulations de la sous-section II.2. Le phénomène de diffusion du polymère soluble est moindre pour la formulation riche en polymère non soluble en raison de la quantité de polymère soluble inférieure qu'elle possède. Ceci explique pourquoi l'augmentation de l'efficacité de retrait particulaire avec le recuit est moins importante pour la formulation riche en polymère non soluble que pour la formulation standard.

La Figure 32 fournit les résultats d'efficacité de retrait particulaire de la formulation standard pour différentes températures de recuit.

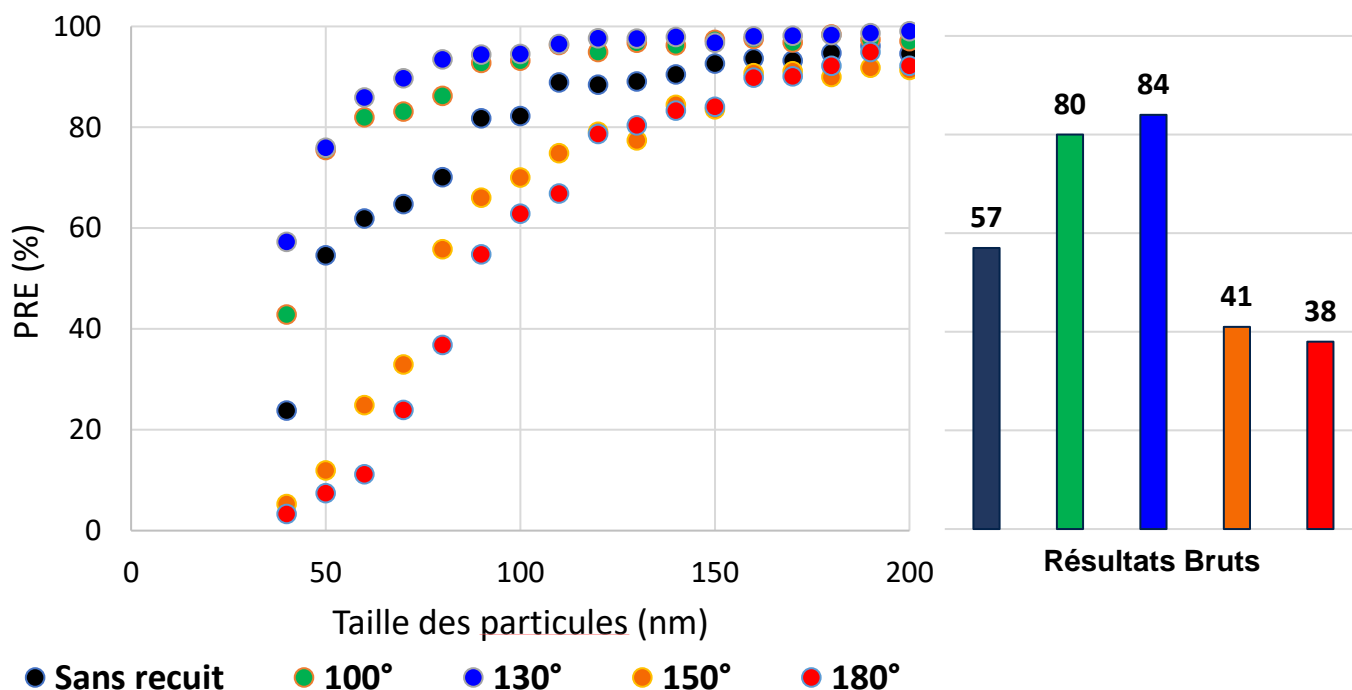


Figure 32 : Efficacité de retrait du procédé en utilisant la formulation standard et différentes températures de recuit pendant 40s sur des particules de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  déposées sur silicium hydrophile ayant eu un temps d'attente d'un mois

Le recuit permet d'augmenter l'efficacité de retrait particulaire pour les températures de 100 et de 130°C, mais cette efficacité diminue pour les températures de 150 et de 180°C. On peut émettre l'hypothèse que pour des températures supérieures à 150°C, on a commencé à dégrader le polymère non soluble diminuant ses propriétés mécaniques et réduisant l'efficacité de retrait particulaire. Cette dégradation n'est pas encore présente pour des températures inférieures à 130°C, et la seule conséquence du recuit a été la diffusion du polymère soluble. La majorité du polymère soluble a déjà diffusé à 100°C, l'augmentation de température à 130°C n'a donc que peu d'impact pour l'efficacité de retrait particulaire.

## 5. Variation de la séquence d'ammoniaque dilué

Enfin, la variation des différents paramètres de la dispense d'ammoniaque diluée a été considérée. Quatre paramètres ont été sélectionnés : le débit de la distribution de la solution de nettoyage, la vitesse de rotation de la plaque lors de la distribution, la dilution de l'ammoniaque et la durée de la distribution. Pour chacun de ces paramètres, au moins une valeur inférieure et une valeur supérieure à la valeur de référence explicitée en Figure 7 du chapitre 2 ont été évaluées. Des plaques de silicium hydrophiles contaminées par des particules de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et conservées pendant un mois en FOUP ont été utilisées pour les tests de PRE. A chaque test, un unique paramètre est modifié par rapport à la recette de référence et au minimum trois plaques sont utilisées. L'ensemble des tests a été réalisé en un jour, en utilisant deux FOUPs contenant des plaques contaminées le même jour par le même procédé. La Figure 33 fournit les résultats d'efficacité de retrait obtenus pour chaque condition :

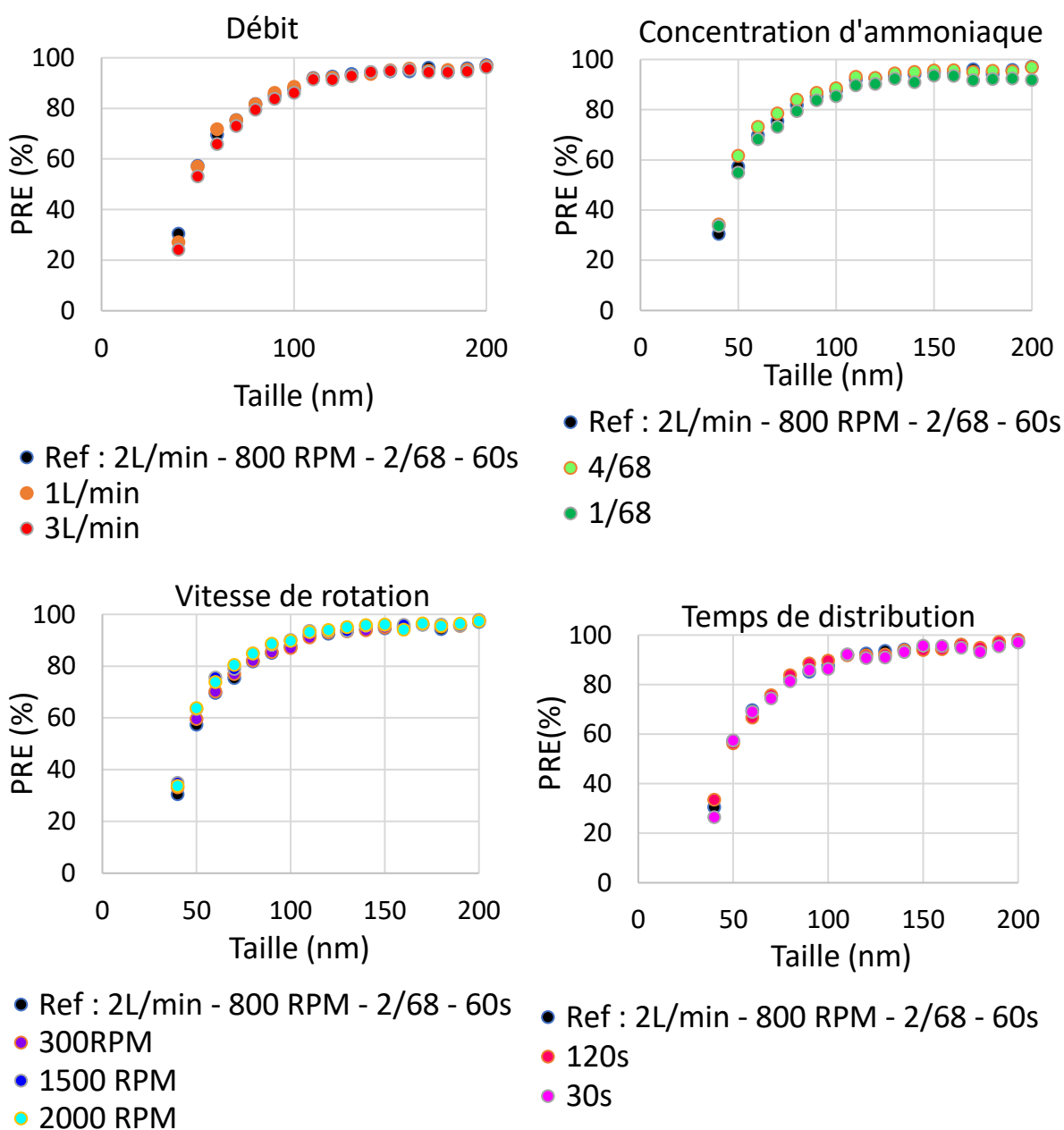


Figure 33 : Résultats d'efficacité de retrait particulaire obtenus pour un étalement standard et en faisant varier les paramètres de la distribution d'ammoniaque – résultats sur des plaques de silicium hydrophiles contaminées par des particules de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ayant un temps d'attente d'un mois en fonction de la taille des particules SP3

Les écarts entre les différents résultats d'efficacité de retrait particulaire sont inférieurs ou proches de 5%. De tels écarts sur des échantillons de trois plaques peuvent être considérés comme compris dans l'intervalle d'incertitude de cette méthodologie d'évaluation de l'efficacité du procédé. Les paramètres de la distribution d'ammoniaque n'ont donc qu'un faible impact sur l'efficacité de retrait particulaire du procédé. L'augmentation du débit et de la vitesse de rotation modifient la vitesse d'écoulement de l'ammoniaque et donc modifient les forces de trainées et de portances s'appliquant au film de résine. Une augmentation de ces forces entraîne que l'atteinte de la contrainte limite de délamination se fait plus rapidement, le retrait du film se fait donc plus rapidement. Cette absence de modification du retrait des particules et du film de résine malgré l'augmentation de ces paramètres témoigne de l'absence de réponse viscoélastique de la résine utilisée. Avec un polymère élastomère possédant des propriétés viscoélastiques, on aurait pu observer une variation de l'adhésion du polymère ou des propriétés mécaniques de la résine avec la vitesse de retrait comme cela a été observé dans les travaux de M.A. Meitl [19].

De plus, la limite en énergie de surface a été établie pour un étalement standard et une distribution d'ammoniaque de 120 secondes à 2L par minute, à 1500 tours par minute et avec un ratio de mélange de 4/68. Les différents paramètres de la distribution d'ammoniaque ont donc été augmentés par rapport aux paramètres standards. La limite a été établie à 65mJ/m<sup>2</sup> et 32°, soit un écart avec la valeur obtenue avec le procédé standard de 2°. On peut considérer que cet écart est faible par rapport à notre protocole de mesure et notre précision. La variation des paramètres de la distribution d'ammoniaque a donc peu d'influence sur la limite en énergie de surface du retrait du film de résine. L'hypothèse avancée à partir de la [Figure 8](#) du chapitre 3 formule que la fissuration du film de résine est issue de la diffusion de l'ammoniaque présent à l'interface entre la résine et le substrat. L'absence de variation de la limite de retrait signifie que les paramètres de la distribution d'ammoniaque influencent peu la pénétration de l'ammoniaque à cette interface, la fissuration du film n'est donc pas modifiée et limite le retrait du film de résine.

## 6. La séquence du procédé Nanolift la plus intéressante industriellement

Au vu des résultats d'efficacité de retrait particulaire et de limite de retrait du film présentés dans cette section, l'ajout d'une préparation de surface, l'augmentation de l'épaisseur de la résine et la présence d'un recuit après étalement de la résine apparaissent comme les trois principaux paramètres à disposition pour améliorer le procédé. En adoptant un point de vue industriel, l'ajout d'un recuit apparaît comme un paramètre moins pertinent, pour trois raisons :

1. L'ajout d'un recuit entraîne l'augmentation du temps de procédé ce qui le rend moins compétitif industriellement. Cet argument pourrait être repris en défaveur de l'ajout d'une préparation de surface. Néanmoins la préparation de surface n'est pas nécessaire pour des plaques déjà hydrophiles.
2. Le but recherché industriellement est d'avoir un équipement capable d'accueillir l'ensemble des étapes du procédé. Un tel équipement permettrait à la fois de réduire le temps du procédé en limitant le temps de transport des plaques, et d'éviter le risque de contamination des FOUPs par l'évaporation du solvant lors du transport dans le cas où ils contiennent des plaques encore recouvertes de résine non recuite. En effet, il a été montré qu'après étalement du film de résine le solvant s'évaporait avec le temps. Cette évaporation du solvant se traduit par une réduction de l'épaisseur du film de résine mesurée à l'ellipsométrie [Figure 34](#). Un



recuit à 130°C pendant 40s permet d'évaporer le solvant résiduel du film de résine et évite donc cette évaporation avec le temps d'attente.

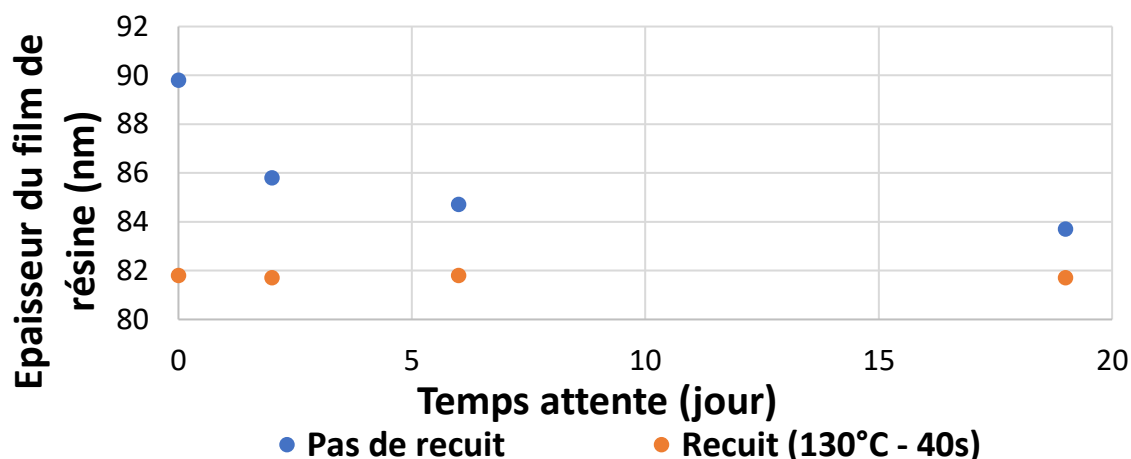


Figure 34 : Suivi de l'épaisseur du film de résine couchée sur silicium hydrophile avec le temps d'attente en FOUP

L'évaporation du solvant au sein d'un FOUP pourrait être une source de contamination pour les prochaines plaques qui seront stockées dans celui-ci. Ainsi, il est nécessaire industriellement que l'ensemble des étapes du procédé soient effectuées dans un unique équipement : l'ajout d'une étape de recuit est une contrainte technique à ce but.

- Enfin, dans le cas spécifique de plaques de silicium contaminées intentionnellement par des particules de nitrure, la présence d'un recuit a entraîné une augmentation de la PRE en raison de la diffusion du polymère soluble vers l'interface de silicium. Mais, on peut émettre l'hypothèse que dans des cas particuliers, la présence d'un recuit entraînerait une baisse de l'efficacité de nettoyage, comme cela a par exemple été le cas avec l'utilisation d'une formulation riche en polymère soluble en Figure 31.

Ainsi, la meilleure séquence, prenant à la fois en compte les considérations industrielles et les performances obtenues serait la séquence schématisée ci-dessous en Figure 35.

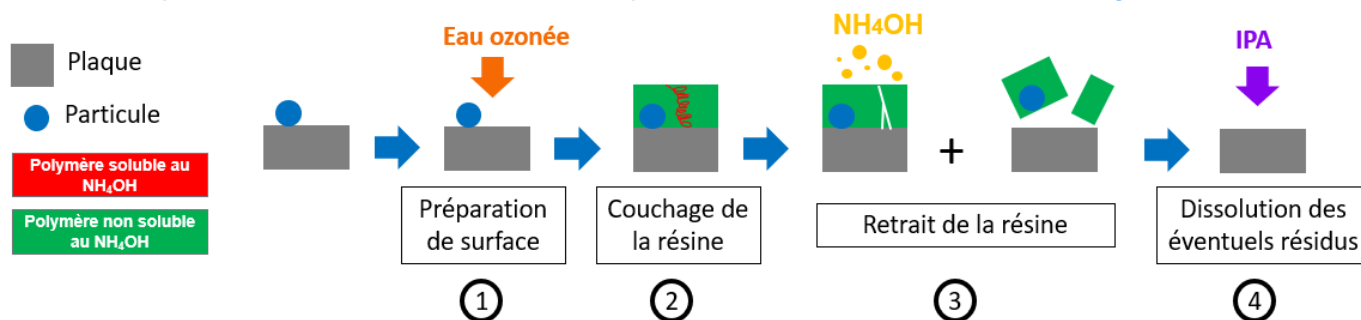


Figure 35 : Séquence optimisée pour l'industrie du procédé

Par rapport-au procédé standard, une étape de préparation de surface par eau ozonée de l'ordre de la minute a été ajoutée, la solution d'étalement utilisée est la solution micrométrique et la distribution d'IPA est présente en fin de procédé afin de dissoudre les éventuels résidus de résine. Il est important de noter que la préparation de surface n'est pas nécessaire pour toutes les situations, et elle peut donc être retirée si elle n'est pas nécessaire. Les travaux présentés en section II du chapitre 3 et en sous-section II.1 de ce chapitre montrent l'importance de cette préparation de surface pour des surfaces carbonées.

Cette section a permis d'évaluer l'impact de différentes modifications du procédé sur deux points principaux :

1. Son efficacité de retrait particulaire.
2. Sa limite d'énergie de surface de retrait.

L'ajout d'une préparation de surface en eau ozonée avant l'application du procédé permet de rendre le procédé efficace sur SiCN en oxydant des liaisons de surface, ce qui la rend hydrophile. Cette modification de la surface du SiCN n'a pas d'incidence négative sur les propriétés électriques du SiCN ou les éventuels problèmes d'empilements. Cette préparation de surface a été validée sur d'autres surfaces possédant des liaisons carbonées où le procédé était inefficace.

L'augmentation de la proportion de polymère soluble au sein du film augmente la quantité de polymère soluble aux différentes interfaces. Une telle augmentation facilite donc la délamination du film de résine, réduisant l'efficacité de retrait particulaire mais rendant le retrait du film possible sur un intervalle d'énergie de surface plus important.

L'augmentation de l'épaisseur du film de résine permet d'augmenter l'efficacité du procédé et de faciliter le retrait du film de résine. Le principal mécanisme avancé serait la modification de la répartition de la contrainte au sein de l'épaisseur du film.

L'ajout d'un recuit après l'étalement de la résine permet d'augmenter l'efficacité de retrait particulaire et facilite le retrait du film de résine. Ce recuit fournit de l'énergie thermique permettant la diffusion des deux polymères et modifiant les polymères présents aux différentes interfaces. Son impact peut être négatif ou positif en fonction de la proportion de mélange de la formulation considérée.

Les paramètres de la distribution en ammoniacque que sont le débit, la dilution, la vitesse de rotation et le temps de distribution n'ont pas d'impact significatif sur l'efficacité et la limite de retrait du procédé. Cela ouvre la possibilité d'une optimisation de cette étape afin de réduire les coûts du procédé.

Ces différentes évaluations combinées à des considérations industrielles amènent à définir une version du procédé optimisant les principales limitations du procédé standard. Ce procédé optimisé utilise :

1. Une préparation de surface par eau ozonée avant étalement du film afin de palier la limite en énergie de surface de retrait du film notamment présente sur les surfaces carbonées.
2. Un étalement de l'ordre du micron, soit dix fois plus épais que la formulation standard. Cette formulation est aussi moins riche en polymère soluble.

### III. Validation du procédé optimisé d'un point de vue industriel

Cette section va évaluer la séquence optimisée du procédé définie dans la section précédente afin de valider l'intérêt que le procédé a pour l'industrie. Le procédé optimisé sera utilisé sur des surfaces planes et des surfaces texturées dans des cas concrets de l'industrie. Il sera notamment comparé avec certains des procédés usuels présentés en [sous-section IV.1](#) du chapitre 1. Enfin, une analyse du cycle de vie et du coût du procédé sera faite en comparaison du nettoyage par spray afin d'évaluer l'impact environnemental et le coût de l'utilisation de ce procédé sur une plaque.

#### 1. Comparaison de la séquence optimisée avec des procédés de nettoyage de référence

Cette sous-section a pour but d'évaluer la séquence optimisée sur des cas industriels et la comparer aux procédés de référence, notamment le procédé de nettoyage par spray présenté en [sous-section IV.1](#) du chapitre 1.

##### III.1.A. Evaluation du nettoyage sur silicium hydrophile intentionnellement contaminé

Dans la continuité de la section précédente, des plaques de silicium hydrophiles intentionnellement contaminées par des particules de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et ayant eu un temps d'attente d'un mois ont été utilisées dans le but de comparer la séquence optimisée décrite en [sous-section II.6](#) avec un procédé de nettoyage de référence. Ce procédé de nettoyage est un procédé de nettoyage par spray utilisé sur un équipement DNS SU3100 de Screen utilisant une chimie SC1 avec un ratio de mélange de 1/2/80 pendant 60 secondes. Ce procédé est utilisé industriellement sur le site de STMicroelectronics à Crolles et au CEA Leti. La comparaison est présentée en [Figure 36](#).

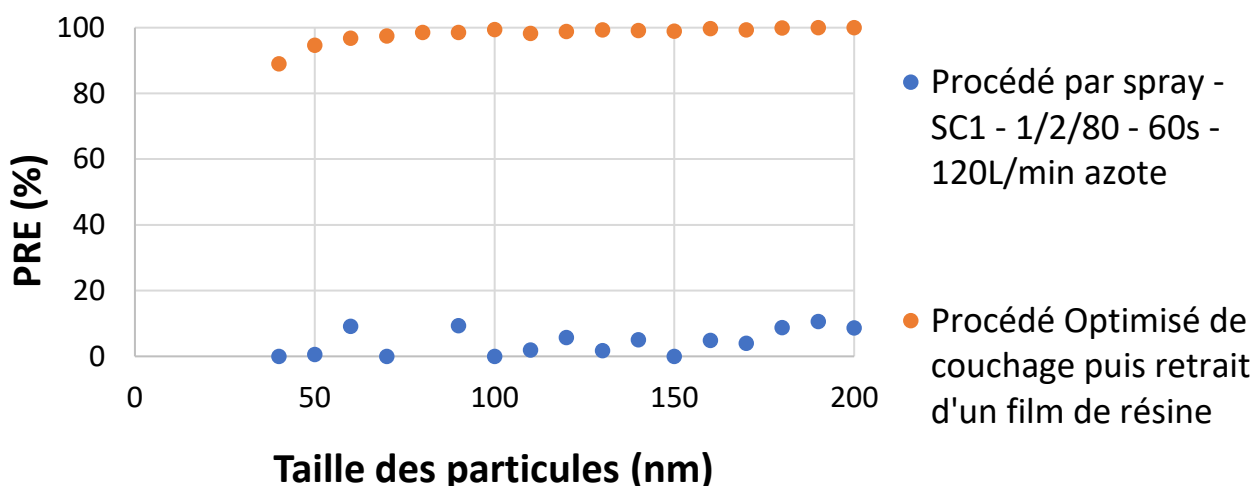


Figure 36 : Comparaison du procédé optimisé industriellement avec un procédé de référence par spray – résultat sur des plaques de silicium hydrophiles contaminées par des particules de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ayant un temps d'attente d'un mois

La comparaison à chaque intervalle de taille des particules est nette, avec une efficacité de nettoyage supérieure à 90% pour le procédé optimisé contre une efficacité de l'ordre de 10% pour le procédé de référence. Cette différence d'efficacité de retrait témoigne de l'inefficacité du procédé de référence à retirer les particules de nitrure possédant une forte énergie d'adhésion, inefficacité qui est surpassée par le procédé d'étalement et de retrait d'un film de résine optimisé. Le principal intérêt de l'industrie pour ce procédé novateur était a priori sa capacité à nettoyer des surfaces fragiles structurées sans occasionner de dommages, mais

ce résultat montre qu'il peut aussi trouver une utilité pour le retrait de particules exigeantes en raison de leur forte adhésion à la surface de la plaque, en comparaison de techniques usuelles de retrait particulaire.

### III.1.B. Contamination de plaques de silicium en raison de la casse d'une plaque dans un FOUP

Les casses de plaques sont des événements arrivant ponctuellement lors de la fabrication des circuits intégrés. Ces événements peuvent arriver durant le transport des plaques ou leur manipulation et des études s'intéressent donc aux contraintes s'appliquant aux plaques et à leur fracture [20] [21]. Si cet incident survient sur une plaque stockée dans un FOUP, les particules de silicium émises vont contaminer l'ensemble des plaques du FOUP, les rendant inaptes à poursuivre le reste des étapes nécessaires à la fabrication des circuits intégrés. Ce type de nettoyage est donc un cas concret et d'intérêt pour l'industrie. Le procédé de nettoyage optimisé a été effectué sur des plaques de silicium planes ayant été contaminées par un tel événement. Les résultats sont présentés en Figure 37. Les plaques utilisées possédaient en moyenne 6300 particules, dont les trois quarts avec des tailles supérieures à 5 microns, et dont les tailles ne sont plus évaluées précisément par le SP3. Ces particules sont comptabilisées dans la colonne > à 700nm de la Figure 37.

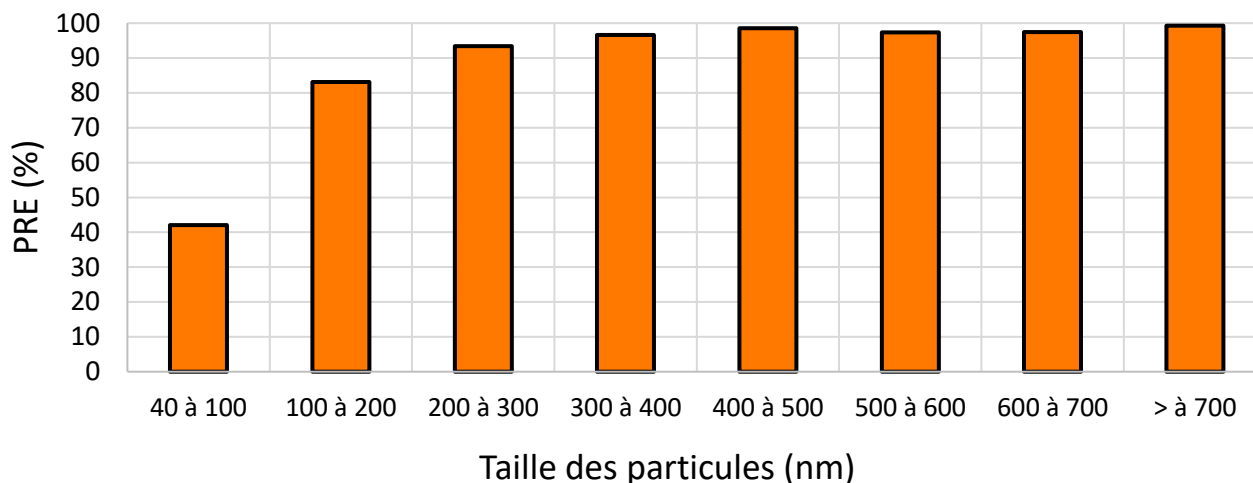


Figure 37 : Evaluation de l'efficacité de retrait particulaire du procédé optimisé sur des plaques de silicium contaminées par une casse plaque

En résultat brut, 97% des particules ont été retirées par le procédé, témoignant d'une potentielle utilisation industrielle.

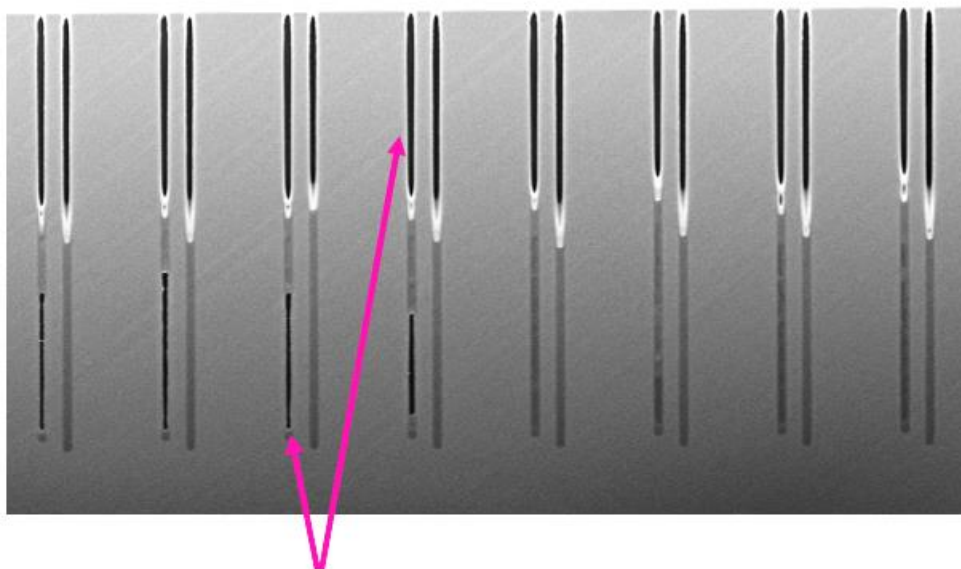
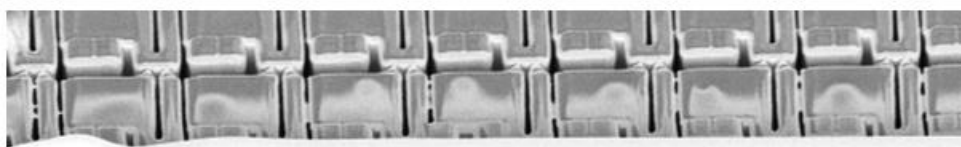
## 2. Evaluation du nettoyage de surfaces structurées

Cette sous-section reprend les structures évaluées en section III du chapitre 3 avec la formulation standard, mais en utilisant cette fois la formulation micrométrique.

### III.2.A. Evaluation du nettoyage des tranchées

Les évaluations réalisées en chapitre III avec la résine standard ont permis de conclure que l'ajout d'une pré-dispense de solvant PGEE et un étalement à 1500 tours par minute étaient bénéfiques à l'étalement de la résine dans ces structures. Ces paramètres ont donc été repris pour l'évaluation de l'étalement de la résine micrométrique. La Figure 38 est une image MEB obtenue après étalement sur une coupe de ces structures.

## 1500 tours par minute / pré-dispense de PGEE



Absence de résine en haut des tranchées  
et présence de bulles d'air

Figure 38 : Images MEB obtenues des tranchées après étalement de la résine

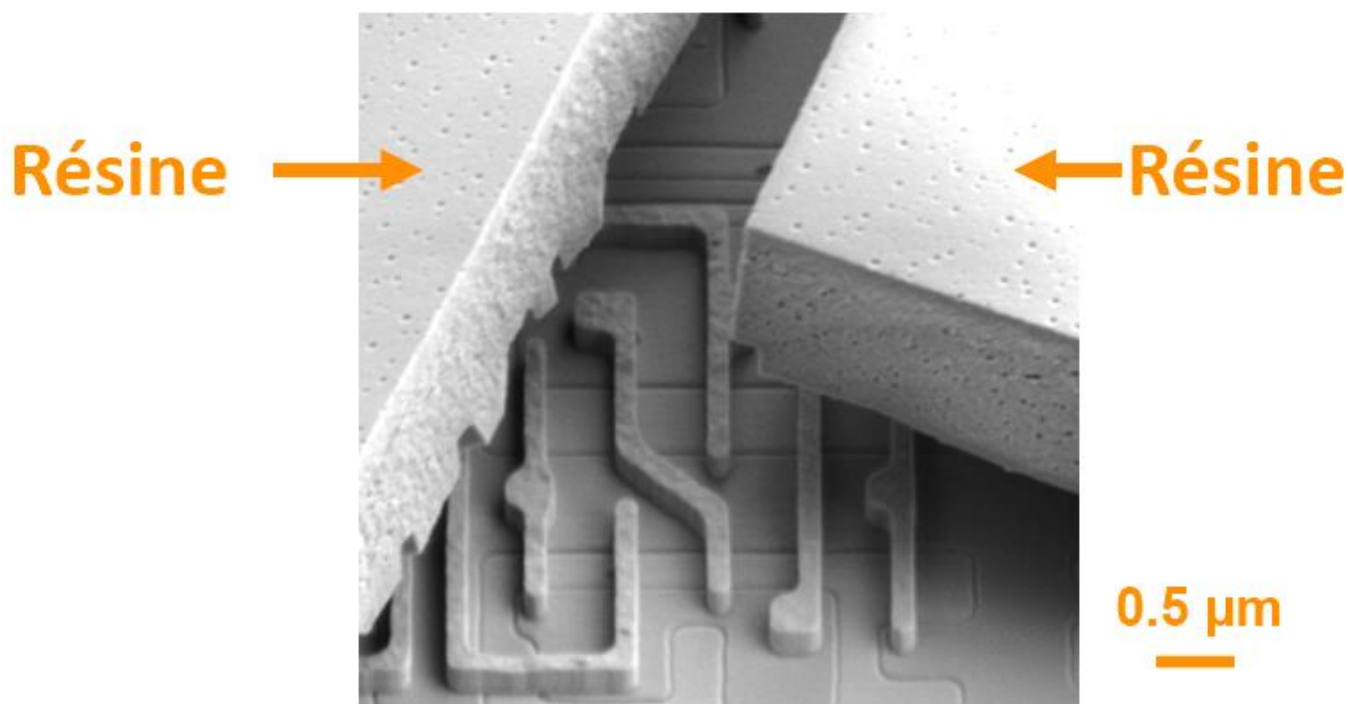
On peut observer que sur certaines zones, parfois hautes de plusieurs microns, la résine est absente. Le haut des tranchées semble être une zone où l'étalement de la résine représente un défi en raison des bulles d'air systématiquement présentes. L'augmentation de l'épaisseur du film n'a donc pas permis de résoudre les difficultés constatées en chapitre III. L'étalement de résine sur ces structures à fort rapport d'aspect nécessiterait de modifier le mode d'étalement, en allant par exemple vers un étalement par spray ou par tension superficielle qui ont été proposés dans la littérature pour répondre à une telle problématique [22] [23].

De plus, la distribution d'ammoniaque diluée sur ces plaques ne permet pas le retrait du film de résine présent dans ces tranchées : leur nettoyage ne peut donc pas être obtenu. Le retrait du film de résine dans ces tranchées diffère du cas d'un substrat plan en raison de l'augmentation de la surface de contact entre la résine et le substrat dans de telles structures, ce qui peut aussi potentiellement modifier l'organisation des deux polymères. Ce procédé n'est donc pas applicable sur les surfaces à fort rapport d'aspects.

### III.2.B. Evaluation du nettoyage des grilles de transistors

Pour rappel, les structures de ces plaques ont une hauteur de 189nm et ont notamment été sujettes à des problématiques d'endommagement par des procédés de nettoyage par spray. Ces structures ne sont donc pas visibles après étalement en raison de l'épaisseur de la résine qui est cinq fois plus importante que les structures. La distribution d'ammoniaque permet le retrait de la résine sur l'ensemble des structures, ce qui n'était pas le cas avec le

procédé standard évalué en [sous-section III.2](#) du chapitre 3 où le retrait n'avait pas été obtenu sur les zones à forte densité de grilles SRAM. On peut faire l'hypothèse que le fait d'avoir un film d'une épaisseur supérieure à la taille des structures permet de faciliter la délamination. L'absence volontaire de distribution d'IPA et la diminution du temps de distribution d'ammoniaque lors de certains tests ont permis d'observer des résidus de résine encore présents sur les grilles SRAM comme c'est le cas en [Figure 39](#). Cette image permet de montrer l'absence d'endommagement des grilles SRAM malgré l'utilisation de ce procédé optimisé.



*Figure 39 : Images MEB de grilles pour imageur SRAM et de résidus de résine micrométrique volontairement*

Le procédé n'entraîne donc pas d'endommagement sur ces structures fragiles. Mais il reste à montrer que le retrait particulaire est effectif. Le retrait de trois types de particules à notre disposition (cf [sous-section V.2](#) du chapitre 2) pour la contamination intentionnelle a été évalué sur ces structures : les résultats sont donnés en [Figure 40](#).



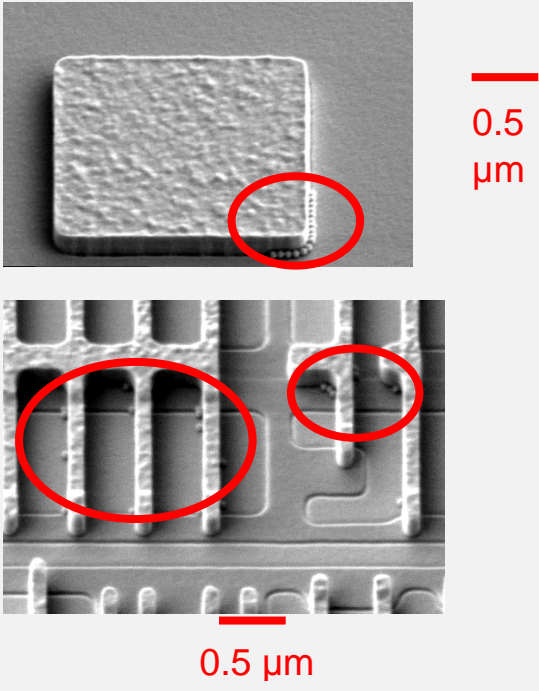
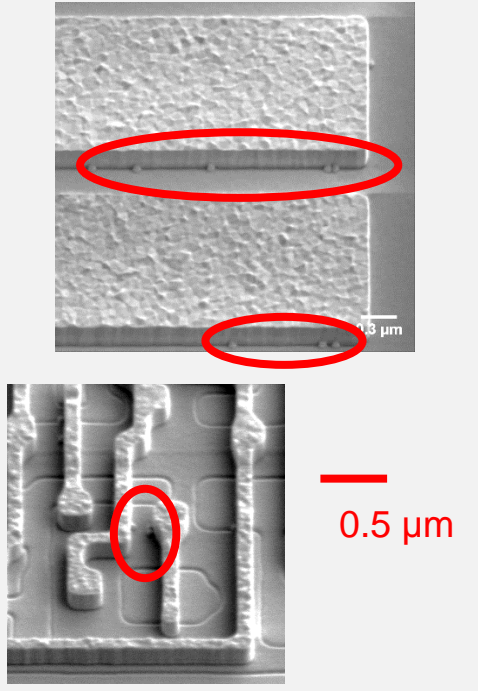
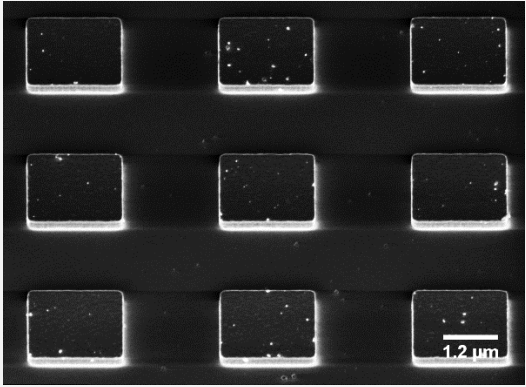
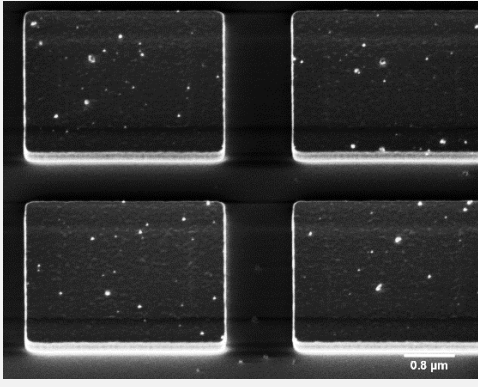
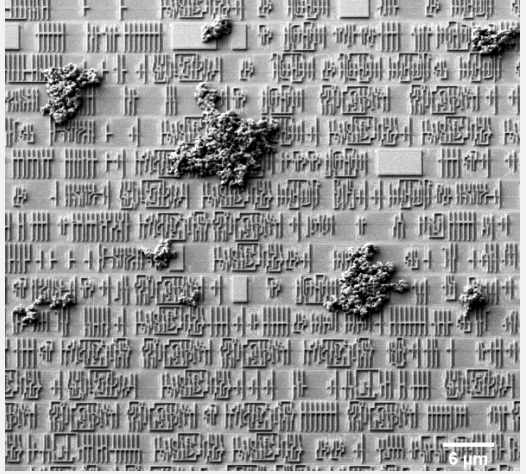
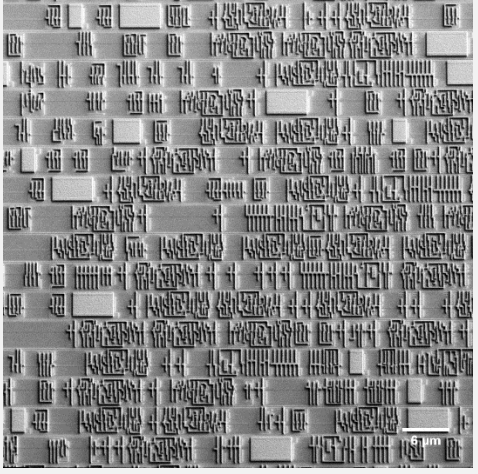
	Après contamination intentionnelle	Après procédé de nettoyage optimisé	Conclusion
<p><b>SiO<sub>2</sub> – sphérique 60nm</b></p>			<p><b>Majorité des particules retirées</b></p>
<p><b>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – formes aléatoires de 40 à 200nm</b></p>			<p><b>Peu / aucune particules retirées</b></p>
<p><b>Oxyde de cerium – amas de particules &gt; micromètre</b></p>			<p><b>Plus aucune particule après nettoyage</b></p>

Figure 40 : Images SEM après contamination intentionnelle et après procédé de nettoyage sur des structures de type grille SRAM - temps d'attente d'une semaine

Plusieurs constats peuvent être faits à partir de ces résultats :

- L'efficacité de retrait particulaire est diminuée par rapport aux tests réalisés sur plaques planes de silicium hydrophile pour les particules de nitrure et d'oxyde. En effet, pour un temps d'attente d'une semaine, l'efficacité était alors proche des 100%. La quantification du nombre de particules par SP3 n'est pas possible sur ces plaques structurées, mais l'efficacité est visuellement nettement moins importante. Cette baisse d'efficacité pour ces deux types de particules nanométriques peut être liée à leur position par rapport aux structures. Dans le cas des particules d'oxyde, leur position sur le flanc de la grille augmente la surface de contact avec le substrat et donc leur adhésion, tout en limitant la surface en contact avec la résine. Une augmentation de l'énergie d'adhésion de ces particules en raison de la nature du substrat, ou une facilitation de la délamination par la présence de structures sont aussi envisageables.
- Les particules d'oxyde et de nitrure, malgré des tailles proches et un procédé de contamination intentionnelle identique se déposent différemment par rapport aux structures. Par exemple, les particules d'oxyde se déposent sur les flancs des grilles SPAD, alors que les particules de nitrure se situent au-dessus de celles-ci. Les travaux de F. Wali [24] sur le dépôt de particules sur des structures ont conclu que les particules se déposent en raison des forces capillaires apparaissant avec la formation d'un ménisque et l'évaporation de la solution. La Figure 41 présente le mécanisme proposé du dépôt des particules.

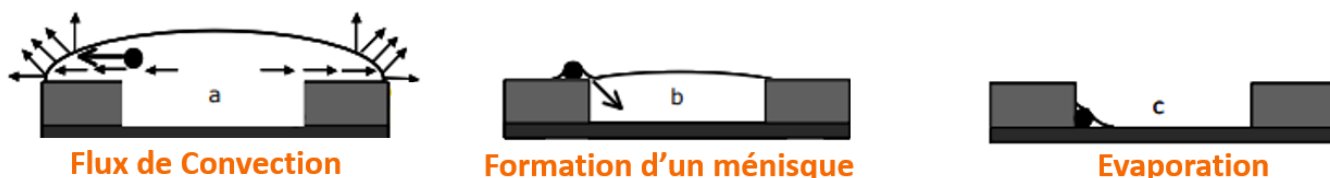


Figure 41 : Proposition de mécanisme de dépôt des particules sur des structures depuis une phase aqueuse [24]

Le pH de la solution aqueuse, la taille et la composition des particules ainsi que l'énergie de surface des grilles font varier les forces capillaires en présence et donc modifient la zone de dépôt des particules. Dans notre cas, les forces capillaires s'appliquant sur les particules de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ne sont pas suffisantes pour les attirer vers les flancs des grilles contrairement aux particules de  $\text{SiO}_2$ . Cette différence peut provenir de la composition de ces deux types de particules.

### III.2.C. Evaluation sur des plaques contaminées en raison d'une mauvaise filtration de l'air de la salle blanche

Le fonctionnement d'une salle blanche est consommateur d'électricité qui est notamment utilisée pour le renouvellement de l'air de la salle blanche et sa bonne filtration. Une panne d'électricité d'une salle blanche accompagnée d'un air extérieur riche en particules fines peut donc entraîner des conséquences néfastes sur l'ensemble de la salle blanche et une contamination simultanée de nombreuses plaques. Dans certains cas, les techniques usuelles de décontamination particulaire n'ont pas été suffisantes. Ces plaques ont alors été utilisées afin d'évaluer la technique d'étalement et de retrait d'un film de résine. Certains de ces cas correspondaient à des surfaces structurées.

Seule la résine standard était disponible lors de ces tests. La séquence utilisée était donc une préparation de surface par eau ozonée, suivie d'un étalement standard et enfin une distribution d'ammoniacque puis d'IPA. On peut affirmer que l'efficacité obtenue avec la formulation micrométrique aurait été supérieure aux résultats présentés en Figure 42.

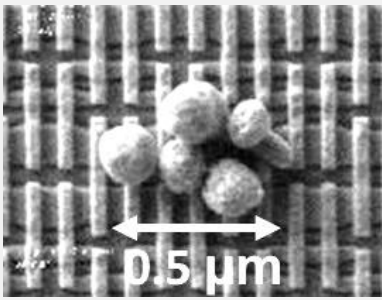
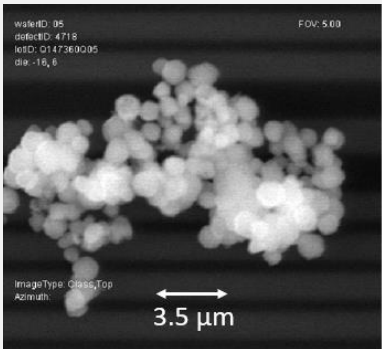
Surface	Particules	Nombre de particules	Technique utilisée	PRE (%)
Espaceurs en oxyde de silicium 	Métalliques (Fer détecté en EDX)	>100 000	Gravure chimique puis Spray (80s SPM – 10s SC1 – Spray SC1 60s)	25%
			Etalement et retrait d'un film de résine	68%
Lignes en diélectrique isolant (Ultra Low K) 	Oxyde de silicium	>100 000	Spray (10s SC1 – Spray SC1 60s)	0%
			Etalement et retrait d'un film de résine	99.97%

Figure 42 : Résultats obtenus sur deux types de surface structurées à la suite d'une contamination via l'air de la salle blanche

Dans les deux cas, le procédé de retrait évalué durant cette thèse aurait permis d'obtenir une meilleure efficacité de nettoyage que les techniques qui ont été utilisées industriellement pour répondre à cette contamination. De plus, aucun dégât n'a été constaté sur les structures. Ces résultats soulignent l'intérêt que peut avoir cette technique pour des étapes exigeantes de retrait particulaire.

### 3. Analyse du cycle de vie et du coût du procédé

Cette sous-section va présenter les analyses du cycle de vie et du coût du procédé optimisé. Pour ces évaluations, la préparation de surface en eau ozonée a été fixée à une minute, et les temps et débits des autres étapes sont repris de la Figure 7 du chapitre 2. Afin de donner un point de repère, le même travail a été effectué sur un procédé de nettoyage par spray. Les paramètres du procédé de référence sont présentés en Figure 43.

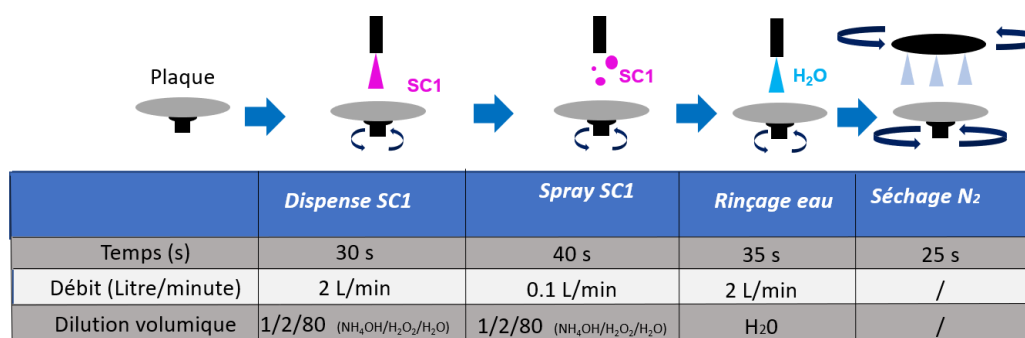


Figure 43 : Paramètres utilisés pour l'analyse du cycle de vie et du coût d'un procédé de nettoyage de référence par spray

### III.3.A. Analyse du Cycle de Vie (ACV)

L'analyse du Cycle de Vie (ACV) d'un procédé est une méthode de quantification du bilan environnemental d'un produit ou d'un service sur l'ensemble de son cycle de vie. Le but est ici de connaître les impacts environnementaux du procédé optimisé et de les comparer avec ceux du procédé de nettoyage par spray. Cette méthode d'évaluation est normalisée par les normes ISO 14040 et 14044 sur lesquelles se basent la méthode PEF (Product Environmental Footprint) recommandée par la Commission Européenne et utilisée pour cette étude. Ce travail a été réalisé avec Isabelle Servin travaillant au service Eco-innovation au CEA Leti et utilisant le logiciel SimaPro ainsi que plusieurs bases de données de référence. La méthode PEF nécessite deux grandes étapes :

1. La première étape est la conversion des données du procédé en facteurs d'impact environnementaux. Dans la méthode PEF, seize facteurs sont considérés, comme la consommation d'eau ou le changement climatique et chaque facteur possède son unité propre.
2. Ces facteurs sont représentés dans une unité commune appelée micro-point et définie par la méthode PEF afin de ne pas avoir à comparer indépendamment chacun des 16 critères. Néanmoins, on associe à chaque facteur sélectionné un coefficient d'importance défini par la méthode PEF. On obtient alors un score unique, qui permet de comparer les procédés entre eux.

L'application de la méthode PEF a abouti à la [Figure 44](#), représentant donc le score unique des deux procédés analysés pour le nettoyage d'une plaque. Les facteurs représentant moins de 2% du score unique de chacun des procédés ont été rassemblés dans la catégorie « autre » par souci de lisibilité.

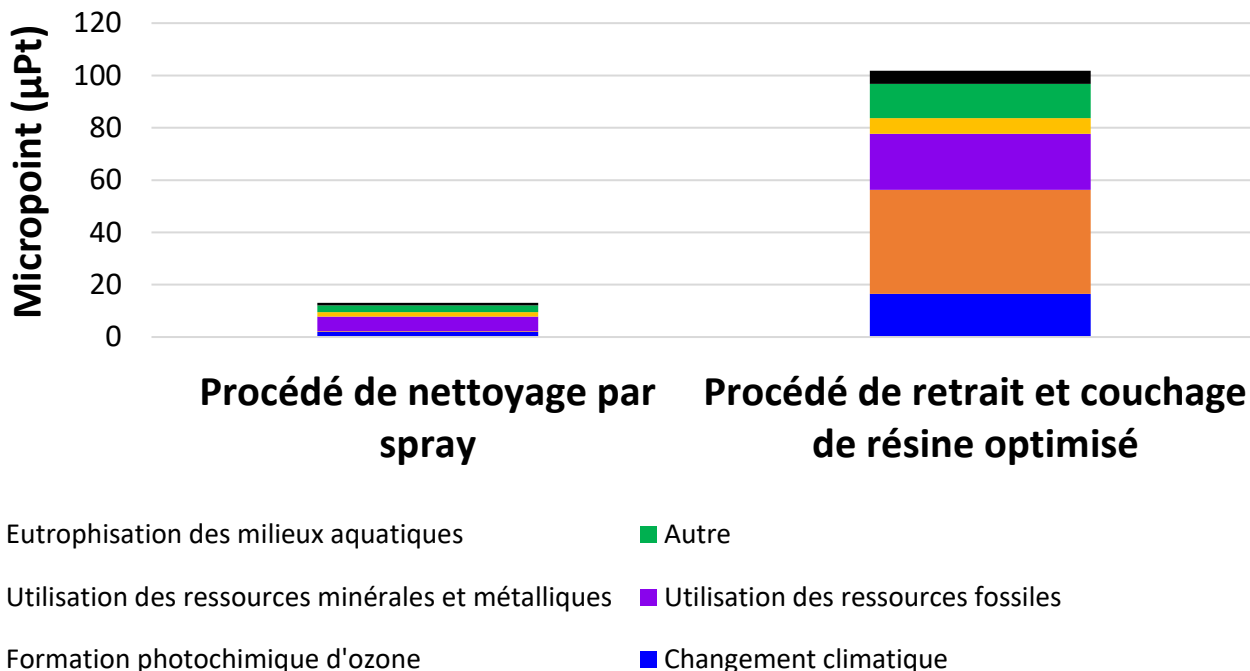


Figure 44 : Comparaison du score unique du procédé de nettoyage par spray et du procédé optimisé d'étalement et de retrait de résine

Plus le score est élevé et plus l'impact environnemental du procédé est important. Le procédé optimisé est donc plus de 5 fois plus impactant sur l'environnement qu'un procédé de nettoyage par spray. Le procédé Nanolift est donc clairement plus néfaste pour l'environnement. La [Figure 45](#) représente chacun des deux procédés en différentes



catégories, et fournit la contribution de la catégorie en pourcentage de contribution au score unique. Cela permet d'identifier quelles étapes du procédé sont les plus impactantes.

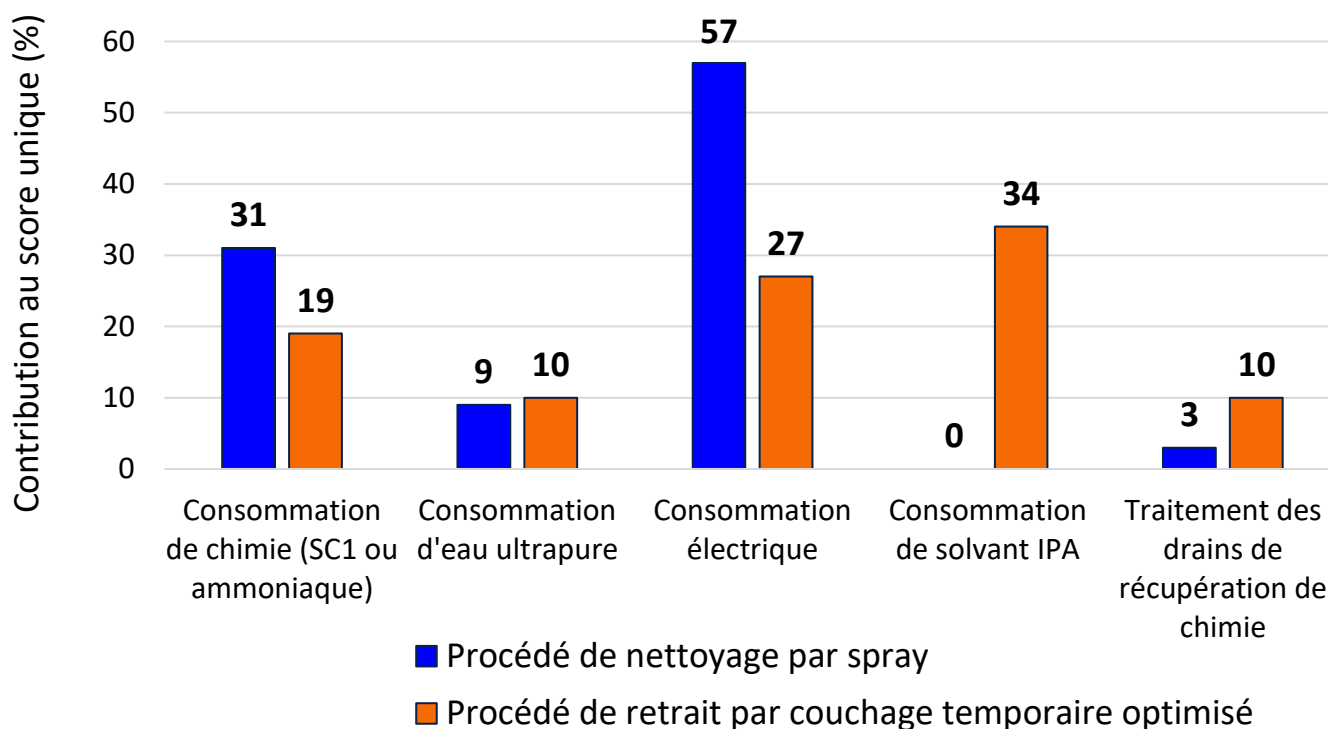


Figure 45 : Contribution de différentes catégories au score unique

Plus de 55% du score unique du procédé par spray est issu de la consommation électrique de la salle blanche et de l'équipement DNS SU3100. Il s'agit d'une consommation intrinsèque au fonctionnement de la salle blanche et qui ne peut être diminuée qu'en réduisant le temps de procédé. Le calcul est effectué à partir du mix de production électrique français, aujourd'hui majoritairement issu du nucléaire et donc décarboné. Une salle blanche fonctionnant dans un pays possédant un mix énergétique moins favorable entraînerait une augmentation de ce pourcentage. Les catégories issues des paramètres des procédés comme la consommation de chimie SC1 (31%) ou la production d'eau ultrapure (9%) jouent donc un rôle minoritaire dans le score unique.

Dans le cas du procédé Nanolift optimisé la consommation électrique ne représente que 27% du score unique et la majorité du score unique est issue des différents consommables du procédé. Ainsi, la consommation en IPA qui représente moins de 15% du temps de procédé correspond à 34% du score unique et est donc la catégorie ayant l'impact le plus important. De plus, cette consommation entraîne le besoin de récupération et de traitement car il s'agit d'un solvant, ce qui fait que la part de traitement des drains contribue à 10% du score unique. La distribution d'IPA est donc au total responsable d'un peu moins de la moitié de l'impact environnemental du procédé optimisé. Une amélioration du procédé en termes de cycle de vie devra donc se focaliser sur la réduction voire la suppression de la consommation en IPA du procédé. La consommation en eau et en ammoniaque représente respectivement 10 et 19% du score unique et sont donc de second ordre.

### III.3.B. Coût du procédé

Le coût du procédé Nanolift est majoritairement dû à la résine consommée et à la distribution d'IPA qui représente à elle seule un tiers du coût du procédé. Le prix à l'utilisation du procédé a été estimé comme étant cinq fois supérieur à celui d'un procédé par spray

classique. De plus, la différence du temps de procédé par plaque entre ces deux techniques de nettoyage a aussi un impact sur le coût de fabrication du procédé. Il impacte le temps de fabrication des circuits intégrés et donc le rendement de la salle blanche. L'application d'un procédé deux fois plus long à chaque étape de nettoyage particulaire aurait un important impact négatif sur le temps de fabrication des circuits intégrés. Le temps du procédé par spray est deux fois moins long que le procédé Nanolift évalué, le rendant plus respectueux de l'environnement et donc aussi plus attractif en termes de coût.

Il faut néanmoins garder à l'esprit que ce procédé est encore en développement et n'a pas encore été optimisé pour l'industrie. Les résultats de la sous-section II.5 montrent par exemple que les paramètres de la distribution en ammoniac ont une faible influence sur l'efficacité du procédé et ouvrent la voie à la réduction de la consommation d'ammoniac.

Cette section a permis d'évaluer l'intérêt du procédé optimisé pour l'industrie microélectronique. Il a notamment été montré que ce procédé peut s'adresser au retrait de particules fortement adhésives contaminant une surface plane. Sur de tels cas industriels, il a été constaté qu'on obtenait une meilleure efficacité de nettoyage comparativement à l'état de l'art.

De plus, cette technique permet de nettoyer des surfaces texturées sans endommager les structures fragiles. Néanmoins l'efficacité de retrait particulaire est inférieure à celle qui a été observée sur plaque plane, notamment en raison de la position des particules par rapport aux structures augmentant leur surface de contact avec le substrat.

Enfin, le cycle de vie et le coût du procédé optimisé ont été analysés et comparés à un procédé de nettoyage par spray de référence. Le procédé optimisé actuel est cinq fois plus impactant pour l'environnement et coûteux par utilisation par plaque. Cet écart est notamment lié à l'utilisation du solvant IPA durant le procédé. Sa potentielle utilisation industrielle ne se fera donc que sur un nombre restreint d'étapes, où ses performances supérieures à celles des techniques de retrait particulaire à l'état de l'art permettront un gain de rendement significatif.



## IV. Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis de comprendre le mécanisme de retrait des particules par ce procédé d'étalement temporaire d'un film de résine.

Il a été montré expérimentalement que l'efficacité de ce procédé dépend de la taille des particules. La réduction de la taille des particules réduit la surface entre la particule et le film de résine et augmente la contrainte s'appliquant sur cette interface en raison des forces de portance apparaissant lors du retrait du film. Cela a pour conséquence de favoriser la délamination de cette interface, réduisant l'efficacité du procédé.

Il s'agit d'une limitation pour ce procédé, qui amène à de fortes variations de l'efficacité avec la taille des particules dans le cas d'une contamination sur substrat plan possédant une forte énergie d'adhésion. Ce défaut vient s'ajouter à la dépendance du retrait de film de résine avec l'énergie de surface du substrat. Différents paramètres du procédé ont donc été évalués afin de comprendre leur influence sur ces deux inconvénients.

L'ajout d'une préparation de surface par distribution d'eau ozonée dans le cas d'une surface possédant des liaisons carbonées comme le SiCN permet la création de liaisons polaires rendant le retrait du film de résine possible. Cette préparation de surface n'a pas de conséquences négatives pour le matériau et son utilisation dans la fabrication de circuits intégrés.

La modification du ratio de mélange ou l'ajout d'un recuit après l'étalement de la résine permet de modifier l'organisation des deux polymères au niveau de l'interface avec le substrat et de l'interface avec les particules. Il a été montré qu'utilisées à bon escient, ces modifications permettent d'améliorer l'efficacité du procédé.

Néanmoins, l'augmentation de l'épaisseur du film de résine permet à la fois de faciliter le retrait du film de résine et d'augmenter fortement son efficacité. La variation d'épaisseur modifie la répartition des contraintes au sein du film modifiant ainsi les phénomènes de délamination clés pour ce procédé. L'augmentation de l'épaisseur du film semble donc être le paramètre le plus pertinent pour optimiser le procédé.

L'ajout d'une dispense d'eau ozonée pour préparer une surface hydrophile et l'utilisation d'une résine dix fois plus épaisse que la résine standard ont été proposés afin d'améliorer les performances du procédé. Une version optimisée de ce dernier a été évaluée sur différents cas industriels. Les résultats obtenus sur surface plane montrent une efficacité supérieure à ceux obtenus par les procédés de nettoyage standards. De plus, sa capacité à retirer efficacement des particules tout en préservant l'intégrité des structures a été démontrée. Néanmoins, le décollement de la résine sur des structures à grand rapport d'aspect reste un défi.

Enfin l'analyse de cycle de vie et une évaluation du coût du procédé optimisé ont été réalisés et comparés à un procédé de nettoyage particulaire de référence. Le procédé optimisé est à la fois plus impactant pour l'environnement et plus coûteux. A l'avenir, il sera notamment nécessaire de réduire le temps de procédé et le volume de solvant utilisé afin de rendre son utilisation industrielle plus pertinente.

## V. Références

1. *Ultra propreté : des microgouttes aux nanoparticules*. **A.Lallart**. Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2019.
2. *Cleaning surfaces from nanoparticles with polymer film: impact of the polymer stripping*. **A.Lallart, P.Garnier, E.Lorenceau, A.Cartellier and E.Charlaix**. : Micro and Nano Engineering. 2018.
3. *Polymer-Based Semiconductor Wafer Cleaning : The Roles of Organic Acid, Processing Solvent, and Polymer Hydrophobicity*. **S.H. Yua, H. Jeon, H. Ko, J.H. Cha, S. Jeon, M. Jae, G.H. Nam, K. Kim, Y. Gil, K. Lee and D.S. Chung**. 2023, Vol. Preprint paper disponible dans bibliothèque en ligne SSRN.
4. *Water Stress Corrosion in Bonded Structures*. **F.Fournel, C.Martin-Cocher, D.Radisson, V.Larrey, E.Beche, C.Morales, P.A. Delean, F.Rieutord and H.Moriceau**. : ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2015, Vol. 4, p124-130.
5. *Solid Phase Clean: Improving Performance for Smaller Particle Removal without Pattern Damage and Film Loss*. **Aibara, M., Sekiguchi, K., Kaneko, M., Bassett, D., & Kanno, I.** : ECS Transactions, 2017. Vol. 80(2), p43–52.
6. *Removal of Post Etch Residue on BEOL Low-k with Nanolift*. **Y. Akanishi, Q. T.Le and E.A.Sanchez**. : Solid State Phenomena, 2021, Vol.314 - p277-281.
7. *When and how do cracks propagate*. **A. Chambolle, G.A.Francfort, J.J. Marigo**. : Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2009, Vol. 57, p1614-1622.
8. *Forbidden Directions for the Fracture of Thin Anisotropic Sheets : An Analogy with the Wulff Plot*. **A. Takei, B. Roman and J.Bico**. : Physical Review Letters, 2013, Vol. 110.
9. *Materials chemistry for low-k materials*. **B.D. Hatton, K.Landskron, W.J. Hunks, M.R. Bennett, D. Shukaris, D.D. Perovic, G.A. Ozin**. : Materials Today, 2006, Vol. 9, p22-31.
10. *Interface engineering for high interfacial strength between SiCNH and porous SiCOH interconnect dielectrics and diffusion caps*. **A.Grill, D.Edelstein, M.Lane, V.Patel, S.Gates, D.Restaino, S.Molis**. : Journal of Applied Physics, 2008, Vol. 103, .
11. *Simulation of Surface-Directed Separation in a Solution-Processed Polymer/PCBM Blend.*, **J.J. Michels and E.Moons**. : Macromolecules, 2013, Vol. 21, p8693-8701.
12. *Directed ordering of phase separated domains and dewetting of thin polymer blend films on a topographically patterned substrate*. **N. Bhandaru, A. Karim and R. Mukherjee**. : Soft Matter, 2017, Vol. 13, p4709-4719.
13. *Polymer phase separation on lattice patterned surfaces*. **Huck, P. Andrew and W.T.S.** : Soft Matter, 2007, Vol. 3, p230-237.
14. *Effects of Annealing on the Surface Composition and Morphology of PS/PMMA Blend*. **C. Ton-That, A.G. Shard, R. Daley and R.H. Bradley**. : Macromolecules, 2000, Vol. 33, p8453-8459.
15. *Annealing effects on the surface morphologies of thin PS/PMMA blend films with different thickness*. **X.Lie, Y. Han and L. An**. : Applied Surface Science, 2004, Vol. 230, p115-124.
16. *Surface Morphology control of immiscible polymer-blend thin films*. **X. Li, Y. Han and L.An**. Polymer, 2003, Vol. 44, p8155-8165.
17. *The matrix effect in organic secondary ion mass spectrometry*. **A. Shard, S.J. Spencer, S.A. Smith, R. Havelung and I.S. Gilmor**. : International Journal of Mass Spectrometry, 2014, Vol.377, p599-609.
18. *Analyse chimique avancée des diodes électroluminescentes organiques*. **C.Guyot**. : Thèse de doctorat Université Grenoble Alpes, Publication prévue en 2024.

- 19. *Transfer printing by kinetic control of adhesion to an elastomeric stamp.* M.A. Meitl, Z. Zhu, V. Kular, K.J. Lee, X. Feng, Y.Y. Huang, I. Adesida, R.G. Nuzzo and J.A. Rogers. : Nature materials, 2006, Vol. 5.**
- 20. *Breakage Ratio of Silicon Wafer during Fixed Diamond Wire Sawing.* T. Liu, Y. Su and P. Ge. : Micromachines, 2022, Vol. 11, p1895-1899.**
- 21. *Analysis of stresses and breakage of crystalline silicon wafers during handling and transport.* X.F. Brun and S.N. Melkote. : Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009, Vol. 93, p1238-1247.**
- 22. *Sub-micron imaging on high-topography wafers using spray coating and projection lithography.* P.Maury, J.M. Quemper, S. Pocas, D. Van Vliet, N. Noordam, P. Berge and K. Best. : Microelectronic Engineering, 2010, Vol. 87, p904-906.**
- 23. *New photoresist coating method for high topography surfaces.* K. Zandi, Y. Zhao, J. Schneider and Y.A. Peter. : Proceedings of IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), 2010.**
- 24. *Local distribution of particles deposited on patterned surfaces.* F. Wali, D.M. Knotter, T. Bearda and P.W. Mertens. : Solid State Phenomena, 2009, Vol. 145-146, p65-68.**



# Conclusion et Perspectives

Dans ce manuscrit, nous avons présenté un procédé innovant destiné au retrait particulaire basé sur le décollement d'un film de résine. Le rôle du film de résine est d'entraîner avec lui les particules en raison des liaisons de surface les reliant. La [Figure 1](#) explicite les différentes étapes de ce procédé.

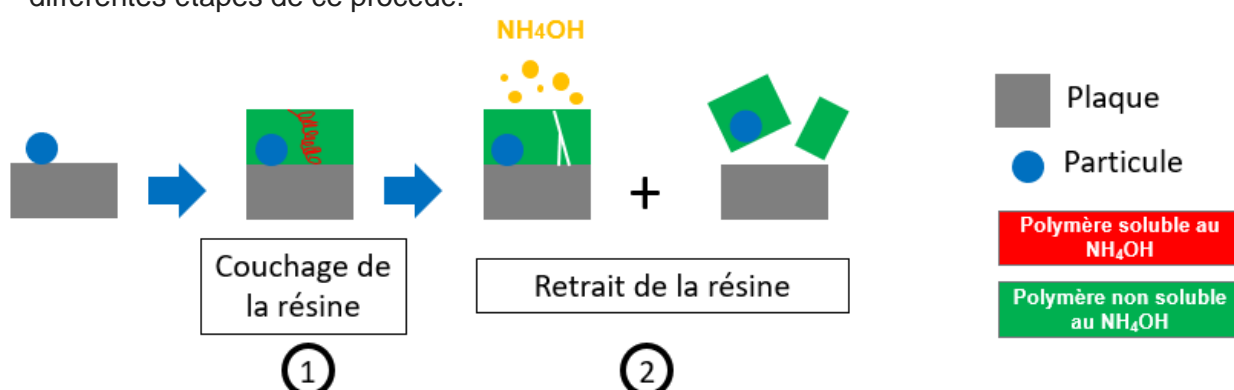


Figure 1 : Schéma illustrant le principe du procédé et ses deux étapes successives

La résine utilisée présente la spécificité d'être composée de deux polymères organiques immiscibles. Cette résine est étalée par centrifugation puis décollée grâce à une distribution d'une solution d'ammoniaque diluée à température ambiante. Cette distribution a pour but de dissoudre l'un des deux polymères pour provoquer le retrait du film de résine. Le retrait du film s'effectue en trois étapes illustrées par la [Figure 2](#).

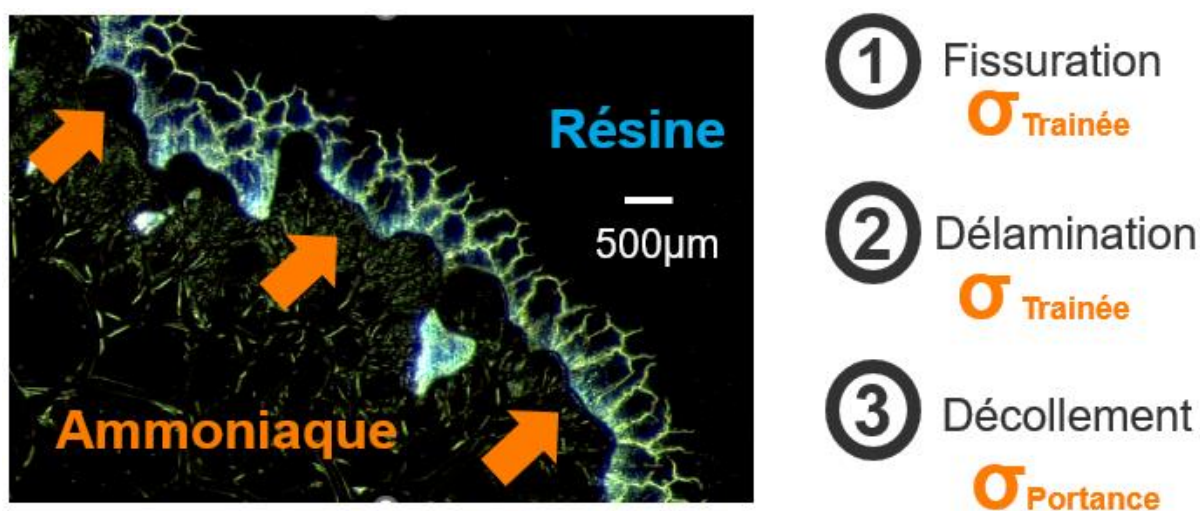


Figure 2 : Image optique de l'étalement de l'ammoniaque retirant un film de résine étalée sur un échantillon de silicium hydrophile

C'est la propagation de l'ammoniaque au niveau de l'interface entre la résine et le substrat qui est à l'origine de la fissuration du film. La délamination et le soulèvement de la

résine sont ensuite induits par les forces de traînée et de portance. La contrainte nécessaire à la délaminación du film de résine est donnée en [Équation 1](#).

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2 \times E_f \times \Gamma}{(1 - \nu_f^2) \times h_f}}$$

*Équation 1 : Contrainte critique de décollement d'un film mince soumis à des contraintes de tension*

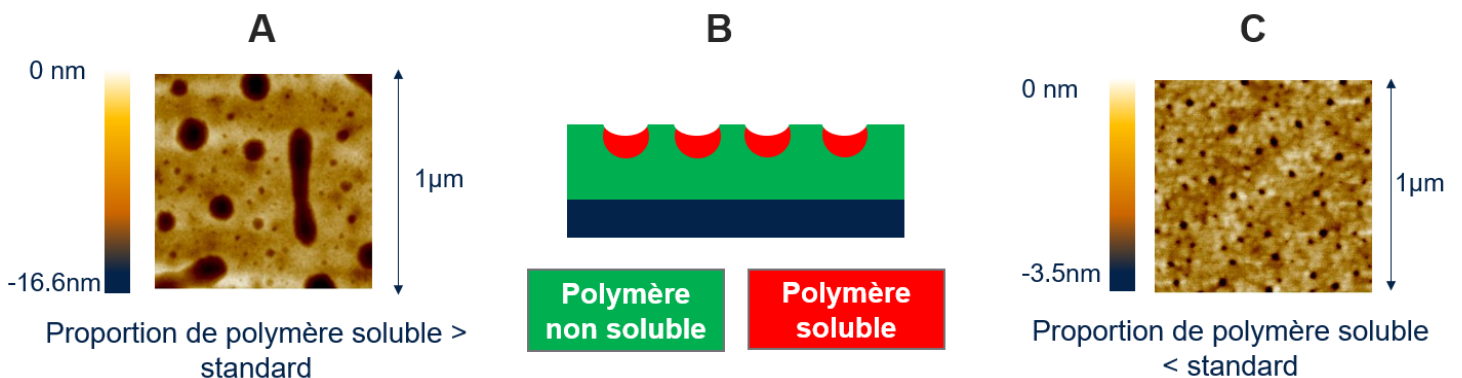
Avec  $E_f$  le module d'Young du film de résine,  $h_f$  l'épaisseur du film mince,  $\nu_f$  le coefficient de poisson du film mince et  $\Gamma$  l'énergie nécessaire à la propagation d'une fissure interfaciale qui va dépendre de l'énergie d'adhérence entre le film mince et le substrat.

Nous avons par ailleurs montré que le retrait du film de résine dépend de l'énergie de surface du substrat sur lequel est effectué l'étalement. Le retrait du film de résine dite « standard » par la distribution d'ammoniaque est uniquement possible si le substrat possède une énergie de surface supérieure à 66mN/m. Dans le cas contraire, le film de résine n'est pas retiré et le procédé a alors une efficacité de retrait particulière nulle. Cette limite en énergie de surface du retrait est illustrée par la [Figure 3](#). Cette limite a aussi été exprimée en termes d'angle de contact.



*Figure 3 : Illustration de la dépendance du retrait du film de résine avec l'énergie de surface ou l'angle de contact du substrat*

Afin de comprendre cette dépendance du retrait du film à l'énergie de surface du substrat il nous est apparu nécessaire de détailler l'organisation spatiale des deux polymères immiscibles au sein du film de résine. Cette organisation se forme durant l'étalement et n'évoluera plus en raison de l'évaporation de la majorité du solvant, réduisant la mobilité de ces polymères. L'utilisation d'un AFM sur ce film de résine permet d'observer cette organisation particulière des deux polymères au niveau de l'interface avec l'air. Les scans obtenus permettent d'obtenir des premières informations sur cette organisation et sur l'influence de certains paramètres. Ainsi, il a été montré que les cavités visibles par AFM en [Figure 4 A et C](#) sont des marqueurs de la présence du polymère soluble à l'ammoniaque, d'où la représentation schématisée du film de résine en [Figure 4 B](#).

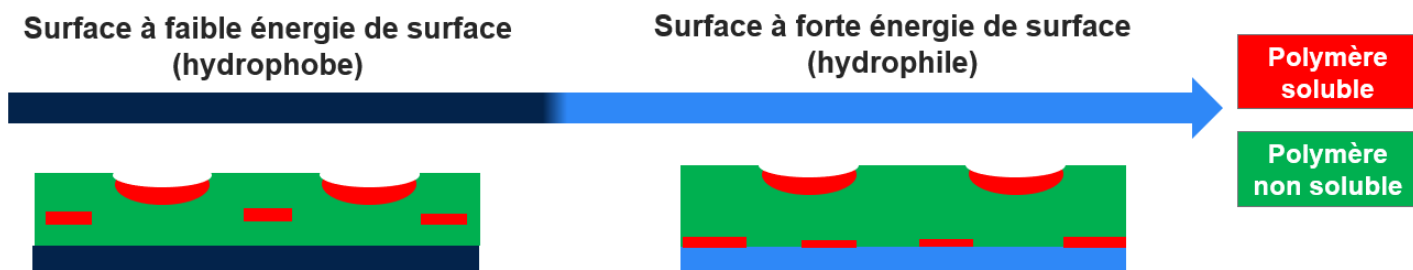


*Figure 4 : Scans AFM obtenus pour deux formulations de résine où la proportion de polymère a été variée (A,C) et représentation schématisée de l'interface avec l'air du film de résine déduite (B)*

L'organisation finale dépend de plusieurs paramètres comme l'épaisseur du film, le ratio de mélange de ces polymères ou encore la nature du substrat sur lequel est effectué l'étalement. Par exemple, la modification du ratio de mélange modifie le diamètre des cavités comme le montre la comparaison entre le scan de la [Figure 4 A](#) et celui de la [Figure 4 C](#).



Néanmoins l'AFM peut uniquement permettre d'observer l'interface entre le film de résine et l'air. Afin d'estimer l'organisation des deux polymères au sein du film de résine, la spectrométrie par ToF-SIMS a été utilisée. Cette dernière technique a notamment permis de montrer que l'organisation des polymères au niveau de l'interface entre la résine et le substrat dépendait de l'énergie de surface du substrat. La [Figure 5](#) schématise l'organisation du film de résine et cette dépendance avec le substrat où a été fait l'étalement.



*Figure 5 : Représentation schématique de l'organisation des deux polymères au niveau de l'interface avec le substrat en fonction de l'énergie de surface du substrat – déduit des résultats de spectrométrie par ToF-SIMS*

Le polymère soluble à l'ammoniaque possède une énergie de surface plus importante que le polymère non soluble. Son positionnement à l'interface avec le substrat est donc favorisé par rapport au polymère non soluble dans le cas d'un substrat à forte énergie de surface, mais défavorisé pour un substrat à faible énergie de surface. Cette dépendance de l'organisation des deux polymères avec l'énergie de surface du substrat est une première raison expliquant l'existence de la limite en énergie de surface du retrait du film. La présence de polymère soluble à l'interface avec le substrat réduit la surface à délaminer et facilite donc son retrait.

L'expression de la contrainte nécessaire à la délamination du film de résine donnée en [Équation 1](#) permet d'exprimer au moins deux autres raisons à cette dépendance du retrait du film avec l'énergie de surface du substrat. La première est que l'étalement de l'ammoniaque à l'interface avec le substrat dépend de l'énergie de surface du substrat. La contrainte résultante sera plus importante sur un substrat hydrophile à forte énergie de surface, que pour un substrat hydrophobe à faible énergie de surface.

La seconde est que le polymère non soluble possède une énergie d'adhésion plus importante avec un substrat à faible énergie de surface qu'avec un substrat à forte énergie de surface. Pour résoudre cette dépendance du retrait du film avec l'énergie de surface du substrat, deux points de vue ont été adoptés.

Le premier est d'effectuer une préparation de surface par distribution chimique afin d'obtenir un substrat possédant une énergie de surface permettant le retrait du film de résine. Cette solution a notamment été étudiée pour les matériaux possédant des liaisons carbonées comme les films minces de SiCN. Le pouvoir oxydant de la chimie d'eau ozonée entraîne une oxydation des liaisons carbonées et une augmentation de l'énergie de surface de ces substrats. Dans le cas du SiCN aucune conséquence de cette modification chimique ni sur les propriétés électriques ni sur les problématiques de délamination d'empilement de films minces n'a été observée.

Le second est de modifier certains paramètres du procédé. Ces différents paramètres et leur impact sur le retrait du film sont synthétisés en [Figure 6](#). L'augmentation de la proportion de polymère soluble permet d'augmenter la surface du substrat en contact avec celui-ci, facilitant la délamination. Pour la même raison, l'ajout d'un recuit thermique après l'étalement facilite le retrait du film en permettant la diffusion thermique du polymère soluble

à l'interface avec le silicium. Enfin, l'augmentation de l'épaisseur du film de résine facilite le retrait du film en modifiant la répartition de la contrainte au sein du film.

	Facilite le retrait du film de résine	Augmente la PRE
Diminution de la proportion de polymère soluble	■	+
Augmentation de l'épaisseur du film de résine	+	+
Recuit à 130°C pendant 40s	+	+
Variation de la distribution d'ammoniaque	=	=

Figure 6 : Influence de différents paramètres sur le retrait du film et l'efficacité de retrait particulaire

Ces paramètres permettent aussi de modifier l'efficacité de retrait particulaire du procédé, comme indiqué en Figure 6. En effet, si le procédé standard a montré des limites d'efficacité pour les particules nanométriques possédant de fortes énergies d'adhésion, cette limitation est due à l'apparition de phénomène de délamination de l'interface entre la particule et la résine. De la même manière que pour le retrait du film, l'ajout d'un recuit ou la modification des proportions de mélange permet de modifier la surface entre la particule et le polymère soluble, et ainsi de favoriser ou non la délamination de l'interface. Enfin, l'augmentation de l'épaisseur du film de résine modifie la répartition de la contrainte au sein du film. Il s'agit de la manière la plus efficace pour augmenter les performances de retrait particulaire du procédé.

Ces résultats ont permis de proposer une séquence optimisée du procédé, basée sur une préparation de surface par eau ozonée et l'étalement d'une résine dix fois plus épaisse avec une proportion de polymère soluble diminuée par rapport à la résine standard. Un tel procédé permet de réduire sa dépendance à l'énergie de surface du substrat tout en maximisant l'efficacité de retrait particulaire. Ce procédé optimisé obtient une efficacité de retrait particulaire supérieure à l'état de l'art pour des particules possédant de fortes énergies d'adhésion comme en témoigne la Figure 7.

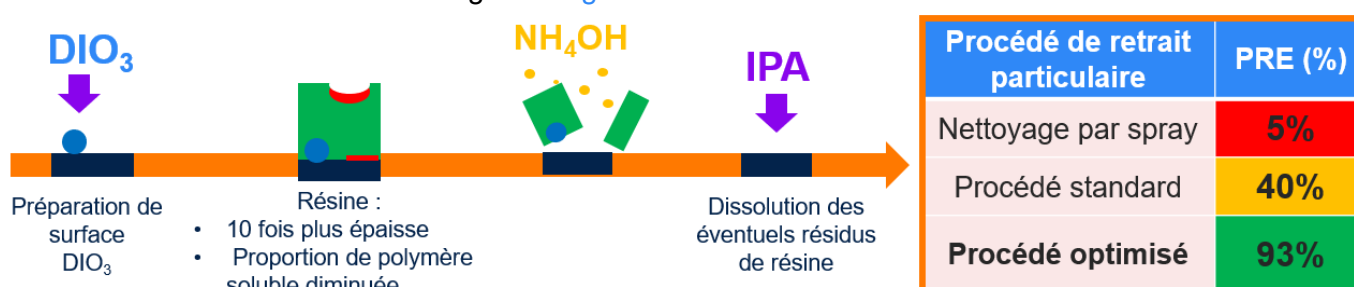


Figure 7 : Schéma illustrant les étapes du procédé optimisé et comparaison de l'efficacité de nettoyage pour des particules de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de 40 à 60nm, ayant un temps d'attente d'un mois, contaminant une plaque silicium hydrophile

Différentes évaluations sur des véhicules de tests industriels ont permis de montrer l'intérêt qu'un tel procédé peut avoir pour l'industrie. Il permet de retirer des particules sur des surfaces structurées sans entraîner l'endommagement des motifs fragiles. Il s'agit d'un avantage majeur pour ce procédé en comparaison avec les techniques de nettoyages usuelles. Néanmoins, des problématiques apparaissent pour l'étalement et le retrait de la résine lorsque le procédé est appliqué sur des motifs possédant un fort rapport d'aspects, comme des tranchées profondes.

La compréhension des différents mécanismes de ce procédé a donc permis son amélioration. Les résultats obtenus avec ce procédé optimisé ont montré l'intérêt qu'a

l'utilisation d'un tel procédé pour le milieu de la microélectronique et ont ouvert la voie à son transfert vers l'industrie.

Néanmoins, plusieurs axes de travail restent à être explorés afin de continuer à mieux comprendre et à améliorer le procédé existant. Trois limitations au déploiement industriel de ce procédé ont notamment été observées à l'issue de ces travaux.

Par exemple, le coût et l'impact environnemental élevé de ce procédé ont été identifiés comme étant des freins à son déploiement à grande échelle. A partir de certains résultats obtenus, plusieurs pistes sont envisageables afin de rendre le procédé plus concurrentiel :

- Tout d'abord, ces travaux ont permis de constater l'influence limitée des paramètres de la dispense en ammoniacque sur la limite de retrait en énergie de surface ainsi que sur l'efficacité de retrait particulaire, comme en témoigne la [Figure 6](#). Ces résultats ouvrent la porte à la réduction de la consommation en ammoniacque et en eau du procédé tout en préservant les résultats obtenus.
- La réduction de la consommation en IPA, qui représente le tiers du coût et la moitié de l'impact environnemental du procédé est un autre axe de travail qui se doit d'être mené. D'après les résultats obtenus, cette distribution n'est pas nécessaire sur toutes les surfaces.

La potentielle contamination moléculaire des surfaces nettoyées par ce procédé est une seconde limitation du procédé car représentant une inquiétude importante pour les industriels. Des analyses par XPS de surfaces de silicium avant et après nettoyage n'ont pas permis de détecter de traces de cette possible contamination. De nouvelles évaluations pourraient être menées en utilisant d'autres méthodologies afin de confirmer ce résultat. On pourrait par exemple penser à des protocoles utilisant la dépendance du collage direct à cette contamination, ou analyser et comparer les molécules désorbées par différentes plaques lors d'un recuit en utilisant un équipement de type WOS (Wafer Outgassing System).

Enfin l'une des limitations de ce type de procédé identifiées dans ces travaux repose sur l'étalement de la résine et son retrait par la distribution d'ammoniacque sur des structures à fort rapport d'aspects. Une étude plus approfondie devra être menée. Une piste en cours de mise en œuvre est la création de plaques de tests possédant des tranchées de largeurs et de densité variables. Ces plaques permettront de lier l'apparition des différentes problématiques observées aux caractéristiques dimensionnelles des tranchées. Notons que le nettoyage des tranchées suscite un intérêt croissant dans plusieurs domaines de la microélectronique limitant notamment l'utilisation de la CMP (polissage mécano-chimique) sur ce type de structures. En effet, le nettoyage des billes de polissage déposées au fond et entre ces tranchées représente un défi majeur pour les techniques de retrait particulaire actuelles.

En continuant à travailler sur ces trois limitations le procédé gagnera en compétitivité pour son déploiement industriel.

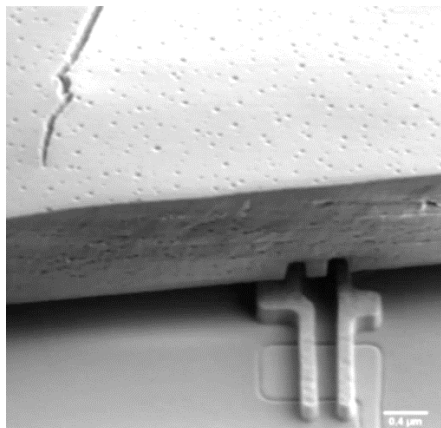
Pour répondre à cet objectif un autre point de vue peut être adopté, on pourrait continuer à améliorer l'efficacité de retrait particulaire de ce procédé. La [Figure 6](#) et la [Figure 7](#) illustrent l'importance de l'épaisseur du film de résine dans le retrait du film et des particules. Les formulations utilisées durant ces travaux ont permis d'atteindre des épaisseurs de l'ordre d'un micron. L'évaluation d'une formulation permettant d'atteindre des épaisseurs encore plus importantes paraît pertinente pour possiblement améliorer le procédé. Cette nouvelle formulation pourrait être utilisée pour évaluer le nettoyage de particules avec une taille inférieure à 40nm, soit la taille minimale analysée durant cette thèse. Les nouvelles générations d'équipement de type surfscan peuvent notamment permettre d'utiliser un

protocole identique à celui utilisé durant cette thèse afin de traiter le nettoyage de particules d'une taille de 15nm. De tels travaux permettraient d'évaluer l'intérêt de ce procédé pour le nettoyage de circuits intégrés récemment développés et possédant des tailles caractéristiques de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

Enfin, continuer à évaluer l'efficacité de ce procédé sur des plaques industrielles est une possibilité afin d'augmenter le nombre d'étapes où l'intérêt de cette technique pour l'industrie a été démontré.

Une dernière continuité possible à ces travaux serait d'utiliser la compréhension acquise sur les différents mécanismes de ce procédé pour sélectionner de nouveaux polymères. Les deux nouveaux polymères sélectionnés devraient néanmoins être immiscibles, et posséder des propriétés de solubilité à l'ammoniaque opposées. Tout en respectant ces limitations, on pourrait imaginer :

- La sélection d'un nouveau polymère non soluble à l'ammoniaque mais soluble à l'eau ozonée. Une distribution en eau ozonée pourrait alors être utilisée en fin de procédé en remplacement de l'actuelle distribution en IPA. Un tel changement permettrait de réduire de moitié le coût et l'impact environnemental du procédé.  
Pour rappel, le polymère non soluble actuel est gravable par l'eau ozonée mais seulement à une vitesse de l'ordre du nanomètre par seconde. Cette vitesse de gravure chimique est trop faible pour permettre l'utilisation de cette propriété pour des films de l'ordre du micromètre d'épaisseur.
- La sélection d'un nouveau polymère soluble à l'ammoniaque et possédant une énergie de surface moins importante que le polymère actuel. En réduisant son énergie de surface, on pourrait espérer que ce polymère soit présent à l'interface avec le substrat pour un plus grand intervalle d'énergie de surface. Cela faciliterait le retrait du film qui pourrait alors être réalisable sur un plus grand intervalle d'énergie de surface. Néanmoins, l'énergie de surface de ce nouveau polymère devrait être strictement inférieure à celle du polymère non soluble afin que l'organisation du film de résine ne soit pas bouleversée.  
Enfin, pour les mêmes raisons, la réduction de l'énergie de surface du polymère non soluble à l'ammoniaque permettrait aussi de décaler la limite de retrait.
- La sélection d'un nouveau polymère non soluble à l'ammoniaque pourrait aussi avoir pour but d'augmenter le module d'Young et le module de Poisson afin de faciliter sa fissuration et sa délamination comme l'illustre la dépendance de la contrainte limite avec ces deux modules en [Équation 1](#).



## Abstract

Efficient particle contamination removal is crucial in maximizing yield within the microelectronics industry. However, conventional particle removal techniques may become impractical when dealing with complex and fragile surface structures, as their application can potentially cause physical damage. This challenge has led to the development of new cleaning processes based on innovative concepts, such as a resist film lift off approach. The resist film lift-off leads to the particle removal due to the particle surface bonded to the resist. One of these particle removal processes is studied in this manuscript. In this process, the resist film is composed of two immiscible organic polymers. The process consists of the resist spin-coating followed by a diluted ammonia dispense at room temperature. Thanks to the latter chemical step, one of the polymers is dissolved inducing the delamination and lift-off of the remaining polymer with drag and lift forces.

This manuscript sheds light on the critical role of the organization of two immiscible polymers within the resist film in the context of film lift-off. The organization of these polymers was shown to depend on the substrate surface energy through ToF-SIMS analysis. For instance, on a hydrophilic substrate, the soluble polymer exhibits a pronounced affinity for the interface. Such an organization on hydrophilic surface minimizes the interfacial area that needs to be delaminated during the resist removal step. Consequently, the effectiveness of ammonia-based film removal relies on the substrate's surface energy and is only achievable if the substrate surface energy is below 66mN/m.

This manuscript provides valuable insights into the modification of the polymers' organization. The tuning of some parameters from the resist formulation as the blend ratio or the resist thickness and the addition of a bake after the coating are shown to modify this surface energy peeling limit. Additionally, a Particle Removal Efficiency study was conducted on blanket wafers to determine and understand how these three parameters influence cleaning efficiency. It has led to the optimization of process efficiency. This optimized process efficiency was evaluated on structured surfaces. The results showcased its capability to efficiently remove particles while preserving the integrity of delicate structures.

This PhD project has contributed to broadening the comprehension of particle removal using a resist peeling process. Moreover, it has demonstrated the potential application of this method in an industrial context.





# Résumé

Les étapes de retrait de la contamination particulaire sont cruciales pour l'industrie de la microélectronique afin de maximiser le pourcentage de circuit intégré fonctionnel en fin de fabrication. Cependant, les techniques conventionnelles de retrait particulaire peuvent s'avérer incompatibles avec des structures complexes et fragiles car leur application peut potentiellement causer des dommages physiques. Un procédé innovant basé sur l'étalement temporaire d'un film de résine est étudié dans ce manuscrit. Le principe est fondé sur le décollement du film de résine qui entraîne le retrait de la particule en raison des liaisons de surface les reliant. Dans notre cas, la résine utilisée est composée de deux polymères organiques immiscibles. Le procédé consiste en l'étalement de la résine par centrifugation puis en son décollement par une distribution d'ammoniaque dilué à température ambiante. Cette distribution a pour but de dissoudre l'un des deux polymères ce qui provoque la délamination puis le soulèvement du film de résine grâce aux forces de trainée et de portance.

Ce manuscrit souligne le rôle de l'organisation des deux polymères non miscibles dans le décollement du film de résine. Cette organisation dépend notamment de l'énergie de surface du substrat. Par exemple il a été montré par des analyses de profils en profondeur obtenus par ToF-SIMS que le polymère soluble présente une forte affinité avec une surface hydrophile. Une telle organisation sur une surface hydrophile réduit la zone interfaciale devant être délaminiée lors de la dispense d'ammoniaque. Par conséquent, le décollement dépend de l'énergie de surface du substrat et n'est réalisable que si elle est supérieure à 66mN/m.

Cette organisation spécifique des deux polymères immiscibles peut être ajustée par des paramètres tels que le ratio de mélange ou l'épaisseur de la résine. L'influence de l'ajout d'une étape de recuit après l'étalement a aussi été étudiée. Il a été démontré que ces trois paramètres modifiaient la limite en énergie de surface du décollement du film de résine. Ces paramètres influencent aussi l'efficacité du procédé dans le retrait particulaire. Les mécanismes à l'origine de ces modifications ont été compris permettant l'optimisation du procédé. Ce procédé optimisé a été évalué sur des surfaces structurées. Les résultats ont démontré sa capacité à retirer efficacement des particules tout en préservant l'intégrité des structures.

Ces travaux de thèse ont permis de comprendre les mécanismes à l'origine du retrait particulaire à l'aide d'un procédé utilisant le décollement d'une résine et de démontrer la pertinence de cette technique dans un contexte industriel.

