

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **NANO ELECTRONIQUE ET NANO TECHNOLOGIES**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Mathieu FOUCAUD**

Thèse dirigée par **Erwine PARGON**

préparée au sein du **Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM-CNRS)**  
dans l'**École Doctorale Electronique, Electronique, Automatique et Traitement du Signal (EEATS)**

## **Etude de la dégradation de la protection par des résines photosensibles de la grille métallique TiN lors de gravures humides pour la réalisation de transistors de technologies sub-28nm**

Thèse soutenue publiquement le **jeudi 9 avril 2015**,  
devant le jury composé de :

**M. Jean-Pierre PETIT**

Professeur à l'Université de Grenoble, Président

**M. Philippe BARBOUX**

Professeur à Chimie Paristech, Rapporteur

**M. Etienne DUGUET**

Professeur à l'Université de Bordeaux, Rapporteur

**Mme Maëlen AUFRA Y**

Maître de conférences à l'Université de Toulouse, Examinatrice

**Mme Erwine PARGON**

Chargée de recherche au LTM, Examinatrice

**Mme Raluca TIRON**

Ingénieur de recherche au CEA-Leti, Invitée

**M. Philippe GARNIER**

Ingénieur à STMicroelectronics, Invité



---

---



# Remerciements

La thèse est souvent considérée comme un travail individuel, mais l'aboutissement de ce travail n'aurait pas été possible sans la participation de nombreuses personnes, que je souhaite donc remercier ici chaleureusement !

Je tiens à remercier en premier lieu les membres du jury pour avoir bien voulu participer à l'évaluation de ce travail. Merci donc à Philippe Barboux et Etienne Duguet d'avoir accepté le rôle de rapporteurs, et à Jean-Pierre Petit et Maëlen Aufray celui d'examineurs.

Je dois ensuite bien sûr remercier mes encadrants Philippe Garnier de STMicroelectronics, Erwine Pargon du LTM et Raluca Tiron du Leti, qui m'ont permis d'effectuer cette thèse, et apporté toute leur aide et de nombreux conseils. Merci à Philippe de m'avoir accompagné quasi-quotidiennement à ST Crolles, pour son enthousiasme, son regard critique et ses idées pour creuser de nouvelles pistes. Merci aussi à Erwine, ma directrice de thèse, qui malgré mon "éloignement" du laboratoire a toujours été disponible et m'a apporté son soutien tout au long de cette thèse. Son aide lors de la rédaction du manuscrit a été inestimable. Merci enfin à Raluca, qui m'a elle aussi apporté toute son aide et donné de nombreux conseils avisés sur les problématiques notamment de lithographie. Cette thèse n'aurait pas pu se dérouler aussi bien sans leur implication et leurs nombreuses idées !

Au niveau de ST Crolles, je tiens aussi bien sûr à remercier Didier Levy puis Christophe Verove de m'avoir intégré dans l'équipe de "FEOL R&D", et à toutes les personnes qui la composent pour leur aide et la bonne ambiance qui y règne. Merci en particulier à Vincent Joseph qui m'a formé à l'utilisation de nombreux équipements et logiciels et dont l'aide a été inestimable ! Merci aussi à tous les membres de l'équipe Wet : Stéphane Zoll, Lucille Broussous, Kristell Courouble, Carole Maurice, Clément Gaumer, Côme de Buttet et Thomas Massin, qui m'ont tous apporté leur aide ou leurs conseils à un moment de la thèse. Merci aussi aux "voisins" des équipes de traitement thermique et d'épitaxie, et toutes les discussions de la pause café du matin ! Je n'oublie pas non plus l'équipe de 3D R&D qui m'a "accueilli" près de leurs bureaux, et les remercie pour leur accueil et leur sympathie.

## Remerciements

---

La réalisation des différents échantillons n'aurait pas pu se faire sans le soutien apporté par les différentes équipes à ST. Un énorme merci à Florian Domengie de l'équipe métal pour la réalisation de toutes sortes de couches de TiN, sa disponibilité pour mes nombreuses questions et aussi son manuscrit de thèse en LaTeX, sans lequel ma rédaction aurait été bien plus fastidieuse ! Au niveau de l'équipe lithographie, l'aide apportée par Céline Lapeyre a été incroyable ! Merci aussi à Michael May et Jean-Damien Chapon. Je n'oublie pas non plus les gens de Wet Engineering, notamment Mylène, Julien et Colin, sans lesquels je n'aurai sûrement pas pu avoir autant accès aux équipements !

Si j'ai pu avoir accès à autant de techniques d'analyse de pointes au cours de cette thèse, c'est principalement en raison de l'implication des équipes de métrologie et de caractérisation physicochimique à ST. Merci notamment à Karen Dabertrand et Delphine Doloy pour leur assistance sur l'XPS et l'XRF, à Romain Duru pour son aide sur l'XRR et le QFAST et à Francesco Abbate pour la création de recettes d'ellipsométrie. Du côté de la caractérisation physicochimique, je remercie chaleureusement Denis Guiheux, David Pinceau, Chantal Trouiller et Marc Juhel qui m'ont tous apporté leur expérience et leurs compétences, et pour toutes les discussions concernant les résultats des différentes analyses sur mes échantillons. Merci également à Yannick Borde pour son aide et son implication au niveau des expériences sur le dégazage des matériaux.

Pour ce qui est des différentes expériences réalisées à Grenoble, je tiens à remercier tout particulièrement Névine RoCHAT pour son expertise sur les techniques infrarouge, et sans qui le développement de l'appareillage de mesures MIR en milieu liquide n'aurait simplement jamais vu le jour. Ce qui a commencé comme une manip "MacGyver" a finalement donné des résultats inespérés ! Merci aussi bien entendu aux autres membres des équipes de caractérisation au Leti, notamment Christophe Licitra pour les expériences d'ellipsométrie porosimétrique, Jean-Paul Barnes et Camille Marie pour le ToF-SIMS et Eugénie Martinez pour l'XPS. Au niveau du LTM, je remercie Camille Petit-Etienne, Marc Fouchier et Abdelkarim Ferchichi pour m'avoir formé aux différents équipements de caractérisation que j'ai utilisé là-bas.

Pour les collaborations réalisées en-dehors de l'environnement grenoblois, j'adresse un grand merci à Petr Vita de l'université de Leoben (Autriche) pour avoir bien voulu effectuer adapter son modèle de simulation de dynamique des fluides à mes expériences, ainsi qu'à Nikolai Djourelou de l'INRNE (Bulgarie), pour les mesures d'annihilation de positons.

Je ne peux évidemment pas oublier les thésards, stagiaires et autres "précaires" rencontrés au cours de ces années. A commencer par la "dream team" des thésards ST : Matthieu Lépinay, amateur de champignons et fan de Trance, avec qui les

---

discussions auront bien fait avancer mon travail de thèse, Ardem Kechichian aux légendaires talents en matière de barbecue et de films louches et Julien Ferrand, défenseur devant l'éternel des deux piliers de l'Isère que sont la Chartreuse et le FCG. A ces trois dingues viennent s'ajouter Benjamin "Pimousse" et sa chance légendaire, Thomas le dronophile la tête dans les étoiles, Julie qui trouve que décidément "Grenoble c'est trop grand" et puis Joël, Birgit, Christophe, Onintza, Mokrane, Céline, Dana, Marc, Florentin, Maxime, Mathias, Evan, Victorien ... j'ai peur d'en oublier ! Merci aussi à tous les autres amis, de longue date ou non, qui auront eux aussi animé ces trois ans, je pense à Jérémy, Leslie, JP, Maëllig, Sarah, Théo, Franck, Gaëlle, Adrien, Hélène, Lisa, Edgar, Clément et tant d'autres ! Je ne suis pas près d'oublier les soirées, sorties ski et autres blind tests du mardi soir passés ensemble !!

Enfin, je finirais par une pensée pour mes parents qui m'ont toujours donné le goût d'en savoir plus, que ce soit en sciences mais aussi dans dans beaucoup d'autres domaines. Si j'ai pu faire cette thèse, c'est avant tout grâce à eux.

## Remerciements

---

# Liste des acronymes

AFM	Atomic Force Microscopy
ATR	Attenuated Total Reflection
CMOS	Complementary Metal-Oxide-Semiconductor
COV	Composés Organiques Volatiles
CVD	Chemical Vapor Deposition
dBARC	developable Bottom Anti-Reflective Coating
EOT	Equivalent Oxide Thickness
FOUP	Front Opening Unified Pods
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GCIB	Gas Cluster Ion Beam
HMDS	Hexamethyldisilazane
IMS	Ion Mobility Spectrometry
ITRS	International Technology Roadmap for Semiconductors
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MIR	Multiple Internal Reflections
MOS	Metal-Oxide-Semiconductor
PAG	Photoactive Generator
PZC	Point of Zero Charge
PALS	Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy
PVD	Physical Vapor Deposition
RIE	Reactive Ion Etch
SC1	Standard Clean 1
TMS	Trimethylsilyl
ToF - SIMS	Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometer (ou Spectrometry)
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRF	X-Ray Fluorescence Spectrometry
XRR	X-Ray Reflectometry

## Liste des acronymes

---

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>3</b>
1.1	Contexte général de l'étude . . . . .	3
1.2	Intégration du dispositif . . . . .	6
1.2.1	Le transistor MOS-FET . . . . .	6
1.2.2	Le remplacement nécessaire du SiO <sub>2</sub> . . . . .	7
1.2.3	L'architecture High-K Metal Gate . . . . .	8
1.3	Problématique du patterning . . . . .	11
1.3.1	Lithographie . . . . .	11
1.3.2	Gravure . . . . .	15
1.3.3	Problématique de la gravure humide . . . . .	19
1.4	Point critique de l'adhérence des résines . . . . .	20
1.4.1	Théories de l'adhésion entre matériaux . . . . .	20
1.4.2	Adhérence des résines en milieu liquide . . . . .	24
1.4.3	Diffusion dans la résine . . . . .	27
1.5	Objectifs de la thèse . . . . .	31
<b>2</b>	<b>Élaboration et caractérisation des échantillons</b>	<b>33</b>
2.1	Élaboration des échantillons . . . . .	33
2.1.1	Dépôt du High-K : HfSiON . . . . .	33
2.1.2	Dépôt de la grille métallique : TiN . . . . .	34
2.1.3	Lithographie . . . . .	37
2.1.4	Etapes de gravure chimique . . . . .	40
2.2	Techniques de caractérisation . . . . .	44
2.2.1	Caractérisation morphologique des interfaces et surfaces . . . . .	44
2.2.2	Caractérisation physico-chimique . . . . .	48
2.2.3	Caractérisation de la diffusion de liquides dans un polymère . . . . .	59
<b>3</b>	<b>Problématique de l'adhérence des résines sur TiN lors d'étapes de gravure humide</b>	<b>65</b>
3.1	Etude phénoménologique . . . . .	65
3.1.1	Décollement des motifs de résine : lift-off . . . . .	66
3.1.2	Modifications morphologiques dans les motifs de résine . . . . .	67

## TABLE DES MATIÈRES

---

3.1.3	Impact du temps d'attente post métal . . . . .	69
3.1.4	Impact du temps d'attente entre lithographie et traitement chimique . . . . .	71
3.1.5	Conclusions sur l'étude phénoménologique . . . . .	72
3.2	Caractérisation de l'état de surface du TiN en fonction du temps d'attente post métal . . . . .	74
3.2.1	Etude de l'état d'oxydation du TiN post dépôt . . . . .	74
3.2.2	Evolution de l'énergie de surface du TiN . . . . .	80
3.2.3	Analyse des liaisons surfaciques du TiN . . . . .	81
3.2.4	Analyse de l'état de charge de la surface de TiN . . . . .	84
3.2.5	Evolution de la contamination des plaques au cours du temps . . . . .	85
3.2.6	Etude du dégazage du TiN . . . . .	87
3.2.7	Evolution de l'état de contrainte interne de la couche de TiN au cours du temps . . . . .	89
3.3	Conclusions du chapitre 3 . . . . .	92
<b>4</b>	<b>Influence des différents paramètres de procédé sur l'adhérence des résines</b>	<b>95</b>
4.1	Influence de l'état de surface du TiN sur l'adhérence des résines . . . . .	96
4.1.1	Impact de la température de recuit du dBARC . . . . .	96
4.1.2	Impact de l'oxydation post plasma . . . . .	99
4.1.3	Influence de la promotion d'adhérence . . . . .	105
4.1.4	Influence des traitements chimiques du TiN pré lithographie . . . . .	110
4.1.5	Conclusions sur les modifications de surface du TiN . . . . .	113
4.2	Corrélation entre dégazage et adhérence . . . . .	113
4.3	Impact de la contamination des plaques . . . . .	115
4.4	Etude de l'impact du mode de distribution de la solution de gravure chimique . . . . .	120
4.4.1	Simulation de l'écoulement des liquides . . . . .	121
4.4.2	Impact de la distribution de chimie sur la dégradation des motifs . . . . .	127
4.5	Conclusions du chapitre 4 . . . . .	133
<b>5</b>	<b>Etude de la diffusion des chimies de gravure à travers la résine</b>	<b>137</b>
5.1	Analyse de la localisation des modifications morphologiques observées . . . . .	137
5.1.1	Etude de surface par microscopie à balayage . . . . .	139
5.1.2	Etude de surface par AFM . . . . .	141
5.1.3	Évolution des paramètres physiques de l'empilement de polymères au cours de la gravure chimique . . . . .	143
5.1.4	Conclusion sur l'origine des modifications morphologiques observées . . . . .	149
5.2	Etude physicochimique des modifications de la surface de TiN post gravure . . . . .	150

## TABLE DES MATIÈRES

---

5.2.1	Analyse XPS de l'interface TiN / dBARC . . . . .	150
5.2.2	Analyse de la surface par ToF-SIMS . . . . .	154
5.2.3	Discussion – Mécanisme de formation . . . . .	159
5.2.4	Lien avec les analyses précédentes . . . . .	160
5.3	Contrôle de la pénétration des solutions de gravure . . . . .	162
5.3.1	Principe des mesures de diffusion par ATR-FTIR . . . . .	162
5.3.2	Dispositif de mesure MIR . . . . .	164
5.3.3	Résultats . . . . .	168
5.4	Conclusions du chapitre 5 . . . . .	178
	<b>Conclusion générale</b>	<b>181</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>184</b>

## TABLE DES MATIÈRES

---

# Chapitre 1

## Introduction

### 1.1 Contexte général de l'étude

La place occupée dans notre environnement par les semi-conducteurs n'a cessé de croître depuis l'élaboration du premier transistor bipolaire par John Bardeen, William Shockley et Walter Brattain aux laboratoires Bell en 1948. De par leur encombrement réduit, leur faible consommation énergétique et leur grande robustesse, les transistors ont tout d'abord remplacé progressivement les tubes électroniques ou « lampes » dans l'amplification du signal. Ces lampes ne sont aujourd'hui guère plus utilisées que dans les amplificateurs de guitare électrique et les systèmes audio de haute qualité, en raison de la dynamique et du son qu'elles permettent d'obtenir.

Une nouvelle étape majeure est atteinte en 1959, avec la fabrication du premier transistor à effet de champ fonctionnel ou MOS-FET (Metal Oxide Semiconductor – Field Effect Transistor) par John Atalla et Dawon Kahng [1], toujours aux laboratoires Bell. Cette architecture servira de base aux technologies développées durant les décennies suivantes, avec le formidable essor de l'industrie de la microélectronique.

L'amélioration continue des procédés de fabrication de transistors, entraînant la miniaturisation des dimensions des différents composants électroniques, a permis dans un premier lieu l'élaboration par Jack Kilby de Texas Instruments du circuit intégré, regroupant tous les composants d'un circuit électronique. L'étape suivante fut l'élaboration du premier microprocesseur par Intel en 1971, réunissant sur un seul circuit intégré tous les composants du processeur d'un ordinateur. Cette véritable révolution a permis une amélioration considérable de la vitesse de fonctionnement des processeurs, de la consommation énergétique, du coût des dispositifs et de leur fiabilité. Cette miniaturisation des composants a naturellement amené à une réduction de taille des calculateurs, et au développement des premiers micro-ordinateurs.

## CHAPITRE 1. INTRODUCTION

---

La constante miniaturisation des dispositifs, permettant la réalisation de circuits intégrés comprenant toujours plus de transistors a été théorisée par Gordon E. Moore en 1965 [2]. La désormais célèbre « loi de Moore » prédisait alors une augmentation à coût constant de la complexité des circuits intégrés d'un facteur 2 chaque année. Cette prédiction a été révisée en 1975, avec cette fois une augmentation du nombre de transistors des microprocesseurs par puce de silicium double tous les deux ans [3]. Cette tendance s'est révélée exacte jusqu'au début des années 2000, comme le montre la figure 1.1 représentant l'évolution du nombre de transistors par puce au cours du temps. Cette course à la miniaturisation des composants a néanmoins un coût, et entraîne une complexification constante des étapes de fabrication. Afin de garantir une évolution coordonnée entre les différents acteurs de cette industrie (fabricants de semi-conducteurs mais aussi fournisseurs d'équipements) et donc de suivre l'évolution prédite par la loi de Moore le plus longtemps possible, un groupe d'experts de l'industrie des semi-conducteurs établit une feuille de route, l'ITRS (International Technology Roadmap for semiconductors) établissant dans chaque domaine de la fabrication des transistors des objectifs à atteindre pour les années à venir. La miniaturisation est aujourd'hui arrivée à un niveau tel qu'il est de plus en plus difficile d'atteindre ces objectifs. En effet, les technologies actuellement en développement montrent des plus petites dimensions de l'ordre de seulement quelques nanomètres, et on se heurte donc à des effets physiques de plus en plus difficiles à surmonter.

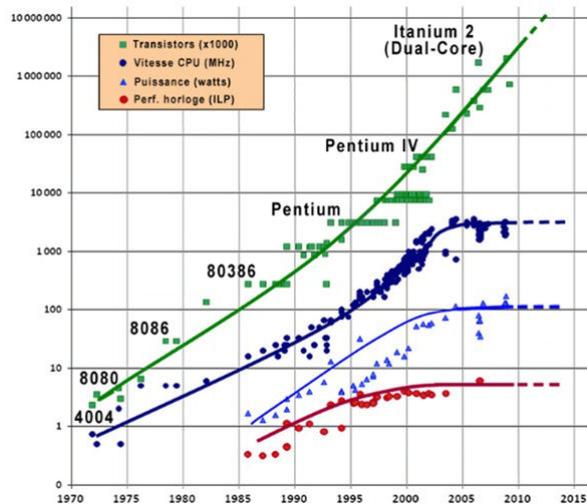


FIGURE 1.1 – Loi de Moore - Evolution du nombre de transistors par puce au cours du temps (source Intel).

En raison de cette augmentation des coûts de développement et pour rester compétitifs, les fabricants de semi-conducteurs se voient donc dans l'obligation de mettre en commun leurs dépenses de recherche et développement, notamment pour les

étapes les plus en amont de la réalisation d'une nouvelle technologie. Ces constants progrès technologiques ont entraîné une évolution considérable des modes de vie, avec la généralisation de l'électronique grand public, l'implantation des micro-ordinateurs dans les foyers et aujourd'hui le développement d'objets nomades de type « smartphones » ou tablettes toujours plus efficaces. Ces équipements sont la face « émergée » de l'iceberg que constituent les différents composants électroniques présents dans notre environnement. On retrouve en effet aujourd'hui ces composants en nombre croissant dans les habitations (alarmes incendie), les véhicules (capteurs de pression, ordinateurs de bord), les télécommunications . . . . Une innovation majeure est l'apparition des objets dits « connectés » tels que des bracelets, qui permettent de recueillir et transmettre certaines données physiologiques du porteur, pour des applications notamment dans le domaine du sport ou de la médecine pour suivre l'état de santé de patients.

S'il est vrai que les Etats-Unis ont longtemps dominé le secteur des semiconducteurs, aussi bien au niveau des innovations technologiques que des ventes de produit, avec des géants de l'industrie tels qu'Intel ou IBM, ce secteur est aujourd'hui mondialisé, avec des acteurs basés partout dans le monde. La microélectronique s'est notamment développée en France depuis le début des années 60 sous l'impulsion du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA), avec la fabrication d'un premier circuit intégré en 1964 et la création du Laboratoire d'Electronique et de Technologies de l'Information ou Leti en 1967 à Grenoble. De nombreuses avancées technologiques ont ainsi été réalisées en France, telles que l'invention de la carte à puce en 1974, ou le développement du procédé de fabrication des semi-conducteurs sur isolant (SOI) Smart-Cut par le Leti en 1991.

Ces activités de recherche technologique sont menées de concert avec des industriels. De la fusion d'une de ces entreprises, Thomson Semiconducteurs, avec l'entreprise italienne SGS naîtra en 1987 l'entreprise SGS-Thomson, devenue ST-Microelectronics en 1998. C'est dans ce contexte qu'est fondé le site de Crolles, consacré aux activités de recherche et développement avancées aussi bien qu'à la production, avec l'inauguration en 1992 de la salle blanche 200 mm. L'alliance de STMicroelectronics avec Philips et Motorola au sein de la «Crolles 2 Alliance» pour le développement des nouvelles technologies entraîne la création d'une nouvelle salle blanche sur le site de Crolles («Crolles 2 »), pouvant produire des puces sur des substrats 300 mm.

Cette thèse se déroule donc dans l'environnement industriel et scientifique grenoblois, en collaboration entre STMicroelectronics, le Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (CNRS-LTM) et le CEA-Leti.

## 1.2 Intégration du dispositif

### 1.2.1 Le transistor MOS-FET

Le transistor à effet de champ à grille métal-oxyde ou MOS-FET est, depuis le début des années 60, à la base de la technologie de fabrication des composants en microélectronique. Son principe a été imaginé par Lillienfeld [4] au cours des années 1920, mais le premier transistor fonctionnel ne sera pas réalisé avant 1958. Contrairement au transistor bipolaire qui fait intervenir trous et électrons dans son fonctionnement, le transistor MOS est basé sur le déplacement d'un seul type de porteur de charge. Le principe du transistor à effet de champ est de moduler la conductivité d'un « canal » situé entre des terminaux d'entrée (la source) et de sortie (le drain) des électrons par l'application d'un champ électrique sur une grille. Dans le cas de la technologie MOS, la grille métallique est isolée du substrat par un diélectrique. Le schéma de principe de ce type de transistor est illustré en figure 1.2.

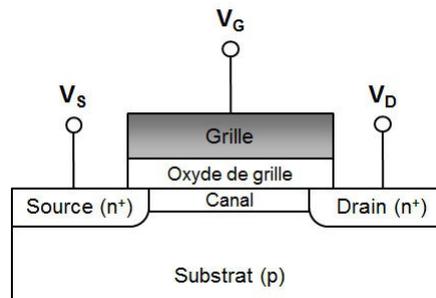


FIGURE 1.2 – Schéma de principe du transistor MOS.

Le transistor MOS « conventionnel » est composé d'un substrat en silicium. La source et le drain reçoivent le même type de dopage, différent de celui du substrat. La grille métallique est quant à elle remplacée par du silicium polycristallin (ou poly-Si). La grille est isolée du substrat par une couche diélectrique de  $SiO_2$ , afin d'éviter tout court-circuit. On distingue donc deux types de transistors, selon la nature du dopage de la source et du drain. Lorsque ceux-ci sont dopés n ou p, on parle alors respectivement de nMOS ou de pMOS. L'utilisation complémentaire de ces deux types de transistor est à l'origine de la technologie CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor), qui est à la base des procédés de fabrication de composants électroniques actuels.

Dans le cas d'un dispositif nMOS, le drain et la source sont dopés n et le canal les reliant dopé p. Les porteurs de charge majoritaires dans le canal sont donc les trous. En appliquant sur la grille une tension positive, on va donc appauvrir en trous

la zone située à proximité de l'oxyde. Si cette tension  $V_{GS}$  entre grille et substrat est suffisamment élevée, on assiste alors à l'apparition d'une zone dite « d'inversion » dans laquelle les trous sont minoritaires, permettant ainsi la conduction des électrons entre source et drain. On appelle la tension nécessaire à appliquer pour atteindre ce régime « tension de seuil », notée  $V_t$ . Le transistor peut donc se trouver dans deux états :

- Si  $V_{GS} > V_t$ , le courant passe entre source et drain, c'est le régime d'inversion, le transistor est en état « ON ».
- Si  $V_{GS} < V_t$ , les trous sont majoritaires et bloquent le transport des électrons, le transistor est donc en état « OFF ».

Afin de guider le déplacement des électrons une polarisation positive est appliquée entre le drain et la source ( $V_D - V_S > 0$ ).

Le dispositif de fonctionnement d'un transistor pMOS est identique à celui du nMOS, mais les polarisations sont inversées, les porteurs majoritaires dans le canal étant cette fois-ci les électrons. Ainsi, lorsque  $V_{GS} > V_t$ , la conduction est bloquée et le transistor est en mode « OFF ».

### 1.2.2 Le remplacement nécessaire du $\text{SiO}_2$

L'empilement  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Poly} - \text{Si}$  constitutif du transistor MOS «traditionnel» peut être considéré comme un condensateur de capacité de capacité  $C$  :

$$C = \frac{S\varepsilon_0\kappa}{t} \quad (1.1)$$

Où  $S$  représente la surface des électrodes en regard,  $\varepsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide,  $t$  l'épaisseur de l'isolant et  $\kappa$  la permittivité relative.

La miniaturisation constante des dimensions des transistors, illustrée par la loi de Moore, est représentée par l'évolution des nœuds technologiques. Ces nœuds sont caractérisés par la taille du plus petit motif, soit selon les définitions la largeur de la grille du transistor ou la demi-largeur des premières interconnexions métalliques. Ainsi, comme le montre l'équation 1.1, si l'on réduit les dimensions d'un transistor et afin de conserver une capacité constante, il est nécessaire de diminuer d'autant l'épaisseur de l'oxyde de grille. Cette réduction implique cependant différents phénomènes comme l'augmentation du courant de fuite par effet tunnel et la diminution

de la tension  $V_G$ . Jusqu'au début des années 2000, cette diminution des différentes dimensions a pu se faire sans changer la nature des matériaux constitutifs du transistor.

L'épaisseur de l'oxyde est devenue un paramètre critique à partir du nœud 90 nm, avec des épaisseurs de  $SiO_2$  de l'ordre de 1,2 nm, entraînant des courants de fuite de plus en plus importants [5] pouvant aller jusqu'à 1 A/V pour une tension de 1V, ce qui est largement supérieur aux spécifications notamment pour une basse consommation. Le remplacement du  $SiO_2$  par un nouveau matériau s'est alors avéré nécessaire. Selon l'équation 1.1, on voit qu'une solution permettant de garder une épaisseur de diélectrique «acceptable» (à capacité constante), et donc de limiter les courants de fuite est d'augmenter la valeur  $\kappa$ , et donc utiliser un matériau de plus forte permittivité. Ces matériaux à forte constante diélectrique sont appelés «high-k». La notion d'épaisseur d'oxyde équivalente ou EOT (Equivalent Oxide Thickness) permet de mesurer le gain apporté par des matériaux high-k sur le  $SiO_2$ , en donnant pour une épaisseur de high-k donnée l'épaisseur de  $SiO_2$  qu'il aurait fallu déposer pour obtenir une même valeur de capacité. L'EOT est définie de la façon suivante :

$$EOT = \frac{\varepsilon_{SiO_2}}{\varepsilon_{high-k}} \cdot t_{high-k} \quad (1.2)$$

La permittivité du  $SiO_2$  étant de 3,9, pour un matériau high-k d'une permittivité de 16 on aura alors une épaisseur déposée de 40 Å, correspondant à une épaisseur de  $SiO_2$  de 10 Å. Ces matériaux permettent donc à capacité constante de déposer des couches plus épaisses que pour du  $SiO_2$ , et ainsi limiter les courants de fuite par effet tunnel.

L'introduction des matériaux de type high-k s'est faite par Intel en 2007 à partir du nœud technologique 45 nm, et pour les autres acteurs du secteur à partir du nœud 32 nm.

### 1.2.3 L'architecture High-K Metal Gate

Pour remplacer l'oxyde de silicium, le choix s'est porté sur des diélectriques high-k à base de hafnium, tels que le  $HfO_2$  ou le  $HfSiON$ . Malheureusement, l'intégration de ce type de matériaux pose certains problèmes au niveau de l'intégration du dispositif, principalement avec la grille en poly-silicium. En effet, la faible qualité de l'interface entre high-k et poly-Si entraîne une diminution de la mobilité des porteurs de charge, et une augmentation de la tension de seuil du transistor. Par ailleurs, la présence de zones de déplétion dans le silicium polycristallin en régime d'inversion

entraîne l'apparition de capacités parasites, qui dégradent l'EOT de l'empilement.

Pour pallier ces inconvénients, il a donc été décidé de remplacer aussi le matériau constituant la grille. Le choix s'est porté sur une grille métallique, ne possédant donc pas de zone de déplétion en raison de la forte densité de porteurs dans les métaux.

Un des principaux critères de choix du métal de grille à utiliser est la valeur de son travail de sortie, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et celui du vide. Selon le type de transistor, il est nécessaire d'aligner le travail de sortie du métal avec la bande de conduction (nMOS) ou de valence (pMOS) du substrat. Pour le silicium, les valeurs de ces énergies sont de  $E_C = 4,01$  eV et  $E_V = 5,13$  eV.

Le choix s'est porté à STMicroelectronics sur l'utilisation du TiN comme métal de grille pour les nœuds technologiques 28 nm et inférieurs. En effet, la valeur du travail de sortie de ce métal (4,65 eV) est intermédiaire entre les valeurs nécessaires pour chaque type de transistor. Il est alors possible d'utiliser un même métal de grille pour les transistors nMOS et pMOS, réduisant ainsi les coûts de production. Cette solution entraîne néanmoins un inconvénient : avec un travail de sortie intermédiaire, la tension de seuil aura une valeur élevée dans chacun des cas, or une tension de seuil trop élevée augmente la consommation électrique du transistor.

Il devient donc nécessaire d'adapter la valeur du travail de sortie du TiN afin de diminuer la tension de seuil ( $V_t$ ). Pour cela, on insère des additifs métalliques dans le TiN, tels que le lanthane qui va permettre d'augmenter la valeur du travail de sortie (pour les nMOS), ou l'aluminium qui va diminuer cette valeur (pMOS). L'empilement obtenu, dans chacun des deux cas est symbolisé sur la figure 1.3.

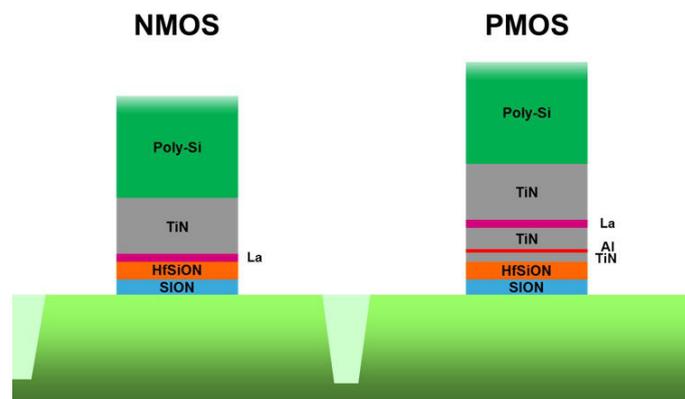


FIGURE 1.3 – Représentation schématique de l'empilement constitutif des transistors n et pMOS pour le nœud technologique 28 nm.

La couche métallique déposée pour la fabrication des transistors n et p, bien qu'à base de TiN, est donc de nature différente et il est nécessaire de retirer le métal pMOS déposé dans les zones n préalablement au dépôt du métal nMOS.

## CHAPITRE 1. INTRODUCTION

---

Ce retrait de la grille métallique p se fait par gravure chimique par voie humide en présence de résine. La gravure humide a en effet été préférée à la gravure plasma pour cette étape en raison de son coût moindre et du plus faible endommagement qu'elle apporte au substrat.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes donc intéressés à la structuration par gravure humide du métal de grille pour le nœud technologique 28 nm.

## 1.3 Problématique du patterning

Pour structurer l'empilement de matériaux constitutifs des transistors, on utilise une approche dite « top-down » qui consiste à enchaîner des étapes de lithographie pour obtenir des motifs et de gravure humide ou sèche pour transférer ces motifs dans l'empilement.

Ce procédé consiste alors en plusieurs étapes :

- Dépôt du matériau sur toute la surface du substrat.
- Recouvrement des zones à conserver du matériau par de la résine.
- Gravure humide ou plasma du matériau dans les zones non recouvertes par la résine.

L'alternance de ces différentes étapes (figure 1.4) permet la structuration du matériau, et est à la base de l'élaboration des dispositifs réalisés en microélectronique.

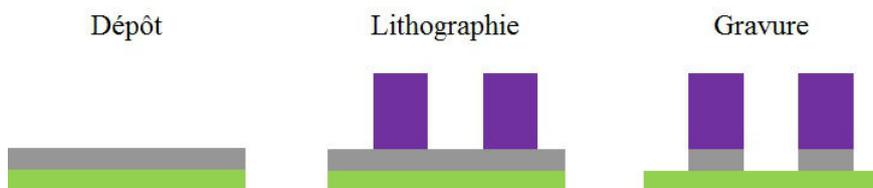


FIGURE 1.4 – Etapes successives permettant la structuration de l'empilement pour la réalisation des dispositifs en microélectronique.

### 1.3.1 Lithographie

La photolithographie regroupe la succession d'étapes permettant de recouvrir certaines zones du substrat de blocs de résine. Cette technique est basée sur l'utilisation de polymères sensibles à la lumière, ou résines photosensibles, dont la solubilité dans un bain de solution chimique nommée « développeur » va être déterminée par leur exposition à un rayonnement lumineux (définition de l'International Union of Pure and Applied Chemistry). On distingue alors deux grandes familles de résines photosensibles :

- Les résines positives, pour lesquelles la partie exposée à la lumière devient soluble dans le développeur, la partie non-exposée restant en place.

- Les résines négatives, pour lesquelles l'exposition à la lumière diminue fortement la solubilité, la partie non-exposée étant retirée lors du développement.

Dans chaque cas, l'exposition de la résine aux photons entraîne des modifications dans sa composition chimique, ce qui donne une augmentation ou une diminution de la solubilité dans un solvant. Lors de cette étude, les résines utilisées ont été des résines positives de type 248 nm.

### Concept

Les différentes étapes permettant le recouvrement sélectif de zones définies sur un substrat par photolithographie sont détaillées en figure 1.5.

En premier lieu, l'étalement de la résine est réalisé uniformément sur toute la plaque par centrifugation-évaporation. Le recuit post-dépôt ou PAB (Post Apply Bake) permet l'évaporation des solvants résiduels et la densification du film, et assure donc une uniformité plaque à plaque des couches de résine. L'exposition à travers un masque permet ensuite de transférer le motif à réaliser dans la résine. Enfin, le développement permet de dissoudre la résine dans les zones de plus faible solubilité, et ainsi d'obtenir la structure définitive du masque de résine.

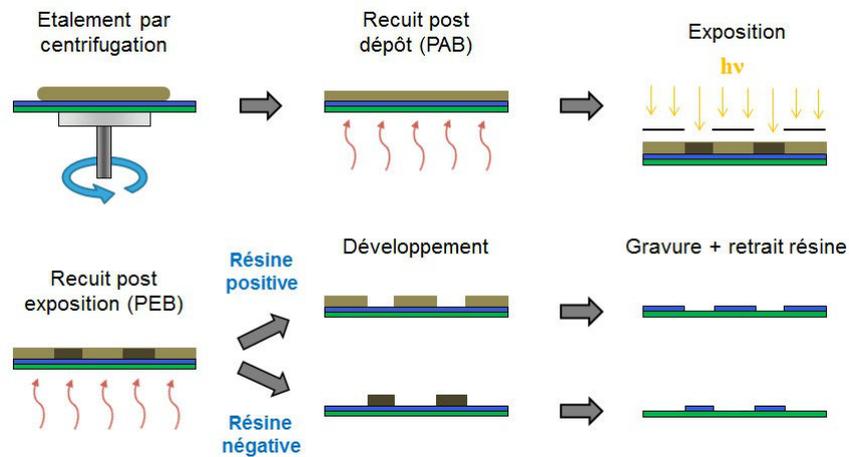


FIGURE 1.5 – Succession d'étapes permettant la réalisation de motifs par lithographie et gravure.

Les conditions expérimentales appliquées pour ces différentes étapes sont détaillées dans le chapitre 2.

### Résines à amplification chimique 248 nm

De nombreuses formulations de résines photosensibles ont été développées au fil des évolutions technologiques en microélectronique, afin de définir des motifs de plus en plus fins. La miniaturisation des dispositifs impose en effet la définition de zones de dimensions de plus en plus étroites. Le phénomène de diffraction limitant la résolution optique, un moyen d'augmenter cette résolution est de baisser la longueur d'onde du rayonnement. On est ainsi passé d'insolations autour de 436 nm, à des longueurs d'ondes de 193 nm dans les dernières générations de résines. Cette diminution de la longueur d'onde, et notamment le passage d'une insolation en UV « proches » (436 à 365 nm), à des UV « profonds » (248 nm et en-dessous) a notamment nécessité l'adaptation des résines. En effet, si on baisse la longueur d'onde d'exposition, on augmente l'énergie des photons et ainsi à dose d'insolation constante, moins de photons sont disponibles pour induire les modifications chimiques.

Une solution à ce problème a été apportée par le concept d'amplification chimique. Dans ce cas, un photon n'engendre plus une modification, mais une série de modifications dans la structure chimique de la résine, par génération d'un catalyseur.

Pour les résines positives à amplification chimique de type 248 nm telles que celles utilisées dans cette étude, la dissolution du polymère par le développeur est empêchée par la présence de groupements protectifs. Le composé photoactif de ces résines est le photogénérateur d'acide ou PAG (Photoactive Generator). Ce groupement est présent sur la structure du polymère, en plus des groupements protectifs. Lors de l'exposition, ce groupement génère un acide, dont l'action est de catalyser la séparation des groupements protectifs de la chaîne principale, comme illustré sur la figure 1.6. Dans le cas des résines de type 248 nm, la chaîne principale est constituée de poly-hydroxystyrène. Un exemple de groupement protectif utilisé est le tert-butoxycarbonyl ou t-BOC. De nombreux types de PAG peuvent être utilisés, comme par exemple les sels de sulfonium.

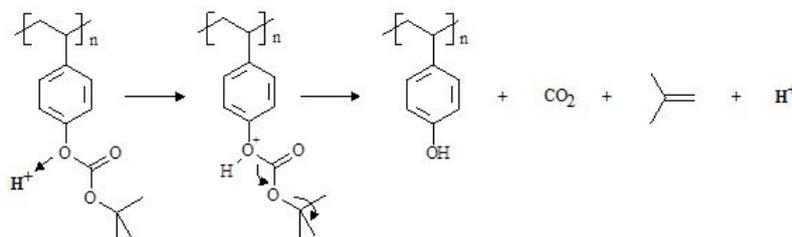


FIGURE 1.6 – Mécanisme d'amplification chimique d'une résine de type 248 nm.

Un traitement thermique appliqué après exposition permet au PAG de diffuser dans le polymère et de cliver un grand nombre de groupements protectifs, celui-

ci n'étant pas consommé par la réaction de clivage. Le recuit post-exposition ainsi appliqué est nommé PEB (Post-Exposure Bake).

Après exposition et PEB, les zones exposées se retrouvent donc déprotégées et sont donc dissoutes dans le développeur alors que les zones non-exposées restent en place, le PAG n'ayant pas été libéré.

### Revêtements anti-réfléctifs

Avec la diminution constante des dimensions critiques, et ainsi des longueurs d'ondes d'exposition sont apparus des phénomènes d'interférences dans la résine, en raison notamment de la réflectivité supérieure de certains substrats à ces longueurs d'onde. Ces effets d'interférence et notamment la formation d'ondes stationnaires, accentués par la topographie du substrat sous-jacent à la résine, peuvent entraîner de fortes variations de dimension critique [6]. Afin d'améliorer le contrôle du CD lors des étapes de lithographie, des revêtements anti-réfléctifs ou ARC (Anti-Reflective Coatings) ont donc été développés afin d'éliminer les effets d'interférence créés lors de l'exposition. Deux types de revêtements anti-réfléctifs peuvent alors être utilisés, selon la position du film par rapport à la résine :

- Si le film est situé au-dessus de la résine, on parle de TARC (Top Anti-Reflective Coating). L'épaisseur de cette couche transparente est définie afin que la réflexion interne dans la résine soit destructrice.

- Si le film est situé entre le substrat et la couche de résine, on parle de BARC (Bottom ARC). Dans ce cas le but du film est d'absorber la majeure partie de la lumière pénétrant dans la résine lors de l'exposition, empêchant de fait la formation d'interférences.

Plusieurs études [7, 8] ont montré qu'en plus de leurs propriétés anti-réfléctives, les BARC permettaient par ailleurs d'améliorer l'adhérence des motifs de résine sur certains matériaux, notamment ceux réputés comme peu adhérents.

A la différence des TARC, qui sont retirés en même temps que la résine lors du processus de développement, le retrait des BARC nécessite une étape de gravure supplémentaire par gravure ionique réactive ou RIE (Reactive Ion Etch) [9]. C'est pour s'affranchir de cette étape qu'ont été développés des BARC développables ou dBARC, dotés comme la résine de groupements photoactifs et qui sont donc dissous en même temps que celle-ci dans le développeur après exposition [9, 10]. Un inconvénient de ce type de matériaux peut en revanche être l'apparition de résidus organiques dans les zones ouvertes post développement. Une solution à ce phénomène est l'utilisation de plasmas de nettoyage de type « descum » post lithographie pour retirer ce type de résidus [11].

### 1.3.2 Gravure

L'étape de lithographie ayant permis de définir sur la plaque les différents motifs, l'étape suivante est la gravure du matériau dans les zones ouvertes (non recouvertes de résine). Cette gravure peut se faire soit :

- Par action d'une solution acide ou basique sur le matériau en voie liquide, c'est la gravure dite « humide ».

- Par action d'un plasma de gravure : c'est la gravure sèche ou plasma.

Ces méthodes présentent chacune leurs avantages et inconvénients et sont toutes deux utilisées lors des étapes de définition des différentes zones.

#### Propriétés de gravure

La gravure, qu'elle soit effectuée par un plasma ou une solution chimique peut être caractérisée selon plusieurs critères :

- La vitesse de gravure : ce paramètre désigne la quantité de matériau consommée après un temps d'exposition donné au traitement appliqué.

- La sélectivité : ce paramètre représente la différence entre les vitesses de gravure de matériaux de nature différente pendant le traitement. En considérant deux matériaux A et B, une gravure sera considérée sélective par rapport au matériau A si le rapport entre les vitesses de gravure de A et B est élevé. A l'inverse, si les vitesses de gravure de ces deux matériaux sont proches on parlera de gravure peu sélective (figure 1.7(a)).

- L'isotropie : ce paramètre définit le caractère directionnel de la gravure. Dans le cas de la gravure de motifs, cela se traduit par la vitesse de gravure latérale, et donc la consommation du matériau A sous les motifs de matériau B. Dans le cas d'une gravure anisotropique, la vitesse de gravure latérale est nulle, comme illustré sur la figure 1.7(b).

- L'uniformité de la gravure, qui correspond à l'écart type de l'épaisseur consommée, que ce soit intra ou inter-plaques.

Idéalement, on cherche donc à réaliser une gravure la plus rapide et uniforme possible, fortement sélective par rapport au matériau à graver et avec une faible isotropie, pour limiter le phénomène de gravure sous les motifs ou « undercut ». Il n'existe cependant pas de technique permettant de réunir tous ces paramètres simultanément, la gravure humide étant sélective mais isotrope, et la gravure sèche

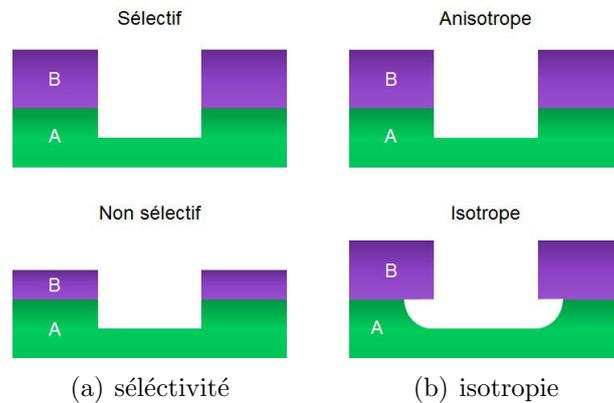


FIGURE 1.7 – Influence de la sélectivité (a) et de l’isotropie (b) d’une gravure sur la forme des motifs.

anisotrope mais peu sélective. Il est donc nécessaire de sélectionner le type de gravure à appliquer en fonction du contexte de l’étape (géométrie des motifs, matériaux à graver...).

Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes intéressés à la gravure chimique de matériaux, qui sera donc détaillée dans les paragraphes suivants.

### Gravure humide

Historiquement, la gravure chimique en voie humide a été la première appliquée pour la réalisation de circuits intégrés en microélectronique. Le matériau à graver est mis en contact avec la solution de gravure, la durée d’exposition déterminant la quantité de matériau retiré. Cette exposition du matériau au liquide peut se faire soit par immersion des plaques dans un bain de chimie, soit par la délivrance de la solution directement sur la plaque. Les différents procédés de gravures chimiques sont développés avec plus de détails dans le chapitre 2.

Le principe de la gravure chimique consiste dans un premier temps à modifier la surface du matériau afin de la rendre facilement soluble, puis à dissoudre le matériau modifié dans un solvant, l’eau dans la grande majorité des cas. La répétition de ces étapes d’activation et de dissolution au cours du traitement chimique entraîne la gravure du matériau sur une épaisseur déterminée par le temps de contact avec la solution de gravure.

De nombreux paramètres peuvent impacter la vitesse de gravure d’un matériau par une solution. La concentration de chacun des solutés joue en premier lieu sur la nature et la concentration des espèces en solution, et donc sur la gravure. La

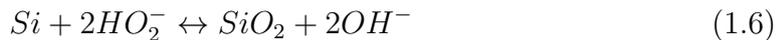
température de la solution joue quant à elle sur la cinétique de la réaction de gravure. D'autres facteurs peuvent impacter l'homogénéité de la gravure, comme le mode de délivrance de la solution ou la durée de vie de la solution. On détaillera l'influence de ces paramètres dans le cas de la gravure SC1, utilisée lors de ces travaux.

### Gravure par solution SC1

On se concentre dans ces travaux sur la gravure humide de films de TiN. On utilise pour cela une solution de type SC1 (Standard Clean 1), parfois appelée aussi APM (Ammonia Peroxide Mixture) composée d'un mélange d'ammoniaque  $NH_4OH$ , de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  et d'eau. Cette solution a été développée par Kern et Puotinen [12], et était initialement destinée au nettoyage de surfaces de silicium. Le nettoyage par voie chimique consiste à retirer des particules d'une surface en cassant les liaisons qui les relient par gravure de la surface. Le nettoyage se différencie de la gravure humide dans le sens qu'il n'est pas utilisé pour structurer un matériau. Les équilibres de dissociation mis en jeu dans cette solution sont les suivants :



Dans le cas du nettoyage du Si par SC1, le processus consiste en une oxydation continue de la surface de silicium, suivie par la gravure du  $SiO_2$  formé. L'oxydation est due au peroxyde d'hydrogène, et à l'action des espèces  $H_2O_2$  et  $HO_2^-$  présentes en solution. Les travaux de Verhaverbeke et al. [13] ont montré que cette oxydation était due principalement à la présence de l'ion  $HO_2^-$ . La réaction d'oxydation du silicium est donc de la forme :

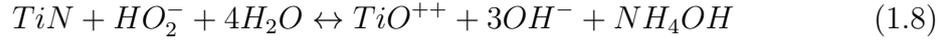


La concentration en ions  $HO_2^-$  est plus importante dans les solutions de SC1 que dans le peroxyde d'hydrogène « pur », en raison de la présence d'ammoniaque. En

effet, celle-ci entraîne une augmentation du pH de la solution et ainsi une concentration plus importante des ions  $HO_2^-$  en solution. La gravure du  $SiO_2$  ainsi formé est quant à elle engendrée par l'action des ions  $OH^-$ .



En plus de son action permettant le nettoyage des surfaces de silicium, la solution de SC1 peut aussi être utilisée pour la gravure chimique de différents matériaux, comme certains types de  $SiO_2$  le Ti ou le  $TiN$ . La vitesse de gravure de cette solution est fortement dépendante de la nature du matériau à graver, comme l'ont montré plusieurs études [14, 15]. La gravure du TiN se fait, comme dans le cas du silicium, par un mécanisme d'oxydations et de gravures successives du matériau, comme illustré par les équations 1.8 et 1.9 :



Le TiN va ainsi être en premier lieu oxydé par  $HO_2^-$  et former du  $TiO^{++}$ , qui va par la suite réagir à nouveau avec l'espèce oxydante pour former des complexes de peroxy-titanate de type  $[TiO^{++} \cdot HO_2^-]$ . Verhaverbeke et al. ont montré que malgré leur plus faible concentration en solution, la formation de complexes avec  $HO_2^-$  était privilégiée à ceux formés avec  $H_2O_2$ .

Ainsi le ratio entre  $NH_4OH$  et  $H_2O_2$  dans la solution, qui modifie le pH de la solution impacte fortement la quantité d'ions  $HO_2^-$  en solution et donc la vitesse de gravure, ce qu'ont montré plusieurs études [13, 15, 16].

On a par ailleurs un fort impact de la température de la solution sur la vitesse de gravure. En effet, on aura avec l'augmentation de la température de manière parallèle un effet dû à l'énergie d'activation de la réaction de gravure, qui va accroître la vitesse de gravure, et un effet dû à la diminution de la concentration d'espèces  $HO_2^-$  en solution, qui va faire décroître la vitesse. Bien que les deux effets doivent être pris en compte, le paramètre dû à l'énergie d'activation de la réaction est prépondérant et on observe donc une augmentation de la vitesse de gravure du TiN avec la température de la solution de SC1.

Les effets à la fois du pH et de la température de la solution doivent par ailleurs être pris en compte en ce qui concerne la sélectivité de la gravure. Richard et al. [15] ont notamment montré dans le cas de la gravure du TiN en présence de Cu une gravure très sélective à un pH inférieur à 10, mais pour des valeurs de pH supérieures la vitesse de gravure du Cu augmente brutalement, faisant ainsi décroître la sélectivité globale de la gravure TiN / Cu. L'augmentation de température de la solution peut elle aussi entraîner une diminution de la sélectivité, comme par exemple dans le cas des gravures de TiN en présence de  $SiO_2$  ou de  $TiSi_2$  [13].

Enfin, dans le cas de gravures en bain de chimie, la durée de vie du bain de SC1 est un facteur primordial, et on constate une forte diminution de la vitesse de gravure dans les heures suivant la préparation de la solution, en raison de la décomposition des espèces et de l'évaporation [16].

### 1.3.3 Problématique de la gravure humide

Comme spécifié en partie 1.2.3, on s'intéresse à la gravure de la tricouche TiN / Al / TiN pour la structuration des transistors pMOS. Cet empilement métallique est déposé sur un film de HfSiON. L'utilisation d'une solution de SC1 est tout à fait adaptée, la gravure TiN / HfSiON en présence de SC1 étant extrêmement sélective. Des études de vitesses de gravure du HfSiON par SC1 n'ont en effet pas permis de détecter de diminution de l'épaisseur de ce matériau.

Néanmoins, de nombreux problèmes ont été rencontrés au cours du développement de ce procédé de gravure en présence de résine photosensible, en raison de l'apparition de phénomènes de décollement des motifs de résine durant la gravure avant retrait complet du TiN.

Des solutions ont été trouvées au niveau du procédé de fabrication afin d'éviter ces décollements, mais les mécanismes d'adhésion des motifs de résine lors d'une gravure humide restent très peu connus.

Les travaux de cette thèse se concentrent donc sur cette étape de gravure humide du métal de grille pour le nœud technologique 28 nm. L'objectif est d'obtenir une meilleure compréhension des mécanismes en jeu, et donc pouvoir continuer à adapter des procédés de gravure chimique pour les nouvelles technologies développées à STMicroelectronics.

## 1.4 Point critique de l'adhérence des résines

Ces travaux de thèses sont basés sur l'étude des phénomènes de décollement des motifs de résine lors d'étapes de gravure chimique. On détaillera donc dans cette partie les théories de l'adhésion entre matériaux, pour ensuite se pencher sur le cas particulier de l'adhésion en milieu aqueux réactif.

L'adhésion correspond à l'ensemble des phénomènes physico-chimiques qui se produisent en mettant en contact intime deux matériaux. Ce terme se démarque de l'adhérence, qui représente la force nécessaire à la séparation de ces deux matériaux.

### 1.4.1 Théories de l'adhésion entre matériaux

L'adhésion entre deux matériaux résulte d'un grand nombre de phénomènes physiques et chimiques, et ne peut être résumée en une seule théorie. Ainsi, de nombreux modèles ont été développés afin de définir au mieux ces phénomènes, et l'impact des différents facteurs [17–20].

#### Ancrage mécanique

Une des premières théories de l'adhésion fut développée par McBain et Hopkins en 1925. Ce modèle est basé sur l'ancrage mécanique entre un adhésif et un substrat : l'adhésion se fait alors par la solidification d'un polymère à l'état liquide dans les pores d'un matériau. Cette théorie, bien que toujours valide dans certains cas, ne peut cependant pas décrire les phénomènes qui se forment entre des surfaces extrêmement lisses, ce qui est notamment le cas de la plupart des surfaces étudiées en microélectronique.

#### Théorie électrique

La seconde théorie développée pour décrire l'adhésion entre deux couches a été la théorie électrique, énoncée par Deryaguin et al. en 1948. Cette théorie est basée sur le transfert d'électrons entre deux matériaux ayant des structures électroniques différentes. L'interface adhésif / substrat est alors assimilée à un condensateur plan, et le travail d'adhésion serait donc fortement lié aux interactions électrostatiques entre les deux surfaces. La séparation des deux surfaces entraîne donc une augmentation de potentiel, qui aboutit à une décharge au moment de la séparation. L'énergie nécessaire pour séparer les deux surfaces ( $G_e$ ) est alors liée à la valeur de ce potentiel de décharge ( $V_d$ ), selon l'équation suivante :

$$G_e = \frac{h\varepsilon_d}{8\pi} \left( \frac{\partial V_d}{\partial h} \right)^2 \quad (1.10)$$

Avec  $h$  la distance de décharge et  $\varepsilon_d$  la constante diélectrique. Cette théorie est néanmoins aujourd'hui remise en cause, et la contribution de la composante électrostatique dans le travail global d'adhésion est souvent considérée comme négligeable.

### **Théorie thermodynamique**

La théorie thermodynamique, proposée par Sharpe et Schonhorn [21], est à ce jour l'approche la plus utilisée pour décrire l'adhésion entre deux matériaux. Selon ce modèle, l'adhésion se fait principalement par les liaisons intermoléculaires établies à l'interface, ce qui nécessite un excellent contact à l'interface entre les deux surfaces. L'adhésion est alors principalement le fait des liaisons « faibles » telles que celles de type Van der Waals, dont l'énergie est inférieure à  $50 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Il est alors possible de relier l'intensité de ces forces interfaciales à des grandeurs thermodynamiques telles que la tension superficielle (ou énergie de surface), qui correspond à l'excès d'énergie libre des atomes ou molécules de surface, ceux-ci étant en interaction avec moins d'atomes voisins que ceux situés dans le volume du matériau. Dans ce cas et en ne considérant pas les interactions « fortes » (métalliques, ioniques ou covalentes), on peut alors décomposer la tension superficielle selon deux composantes :

$$\gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^P \quad (1.11)$$

$\gamma_S^D$  représente les composantes dispersives de l'énergie de surface, c'est-à-dire les liaisons de type London entre molécules non polaires.  $\gamma_S^P$  correspond quant à elle à la composante non-dispersive ou polaire de l'énergie de surface, et rassemble les interactions de type dipôle-dipôle (Keesom), dipôle-dipôle induit (Debye), hydrogènes et acido-basiques.

La détermination de la tension superficielle d'une surface, ainsi que de l'intensité des composantes dispersive et non-dispersive s'effectue par mesures d'angles de contact d'une goutte de liquide (1.8). En effet, la forme de la goutte de liquide est influencée par les tensions superficielles entre :

- Solide et liquide ( $\gamma_{SL}$ )
- Solide et vapeur ( $\gamma_{SV}$ )
- Liquide et vapeur ( $\gamma_{LV}$ )

La relation entre ces paramètres et l'angle de contact est exprimée par la relation de Young :

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta - \gamma_{SV} = 0 \quad (1.12)$$

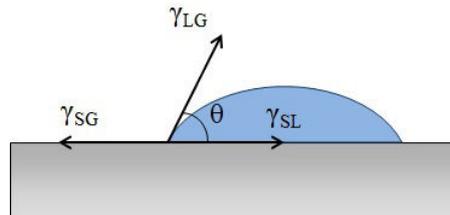


FIGURE 1.8 – Représentation schématique du contact entre une goutte de liquide et une surface solide, avec les composantes de tension superficielle entre phases solide, liquide et gazeuse.

Par ailleurs, la valeur d'énergie réversible d'adhésion est donnée par la relation de Dupré :

$$W_{SL} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} - \gamma_{SV} \quad (1.13)$$

En combinant ces équations, on obtient alors la relation de Young-Dupré :

$$W_{SL} = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad (1.14)$$

A partir de cette expression, plusieurs modèles ont été développés afin de déterminer les composantes polaires et dispersives de l'énergie de surface, par le dépôt de gouttes de liquides différents aux propriétés connues sur la surface.

### Liaison chimique

Contrairement à la théorie thermodynamique, pour laquelle l'adhésion est principalement due aux liaisons « faibles » de type Van der Waals, cette théorie se base sur une adhésion dépendant de la formation de liaisons dite « fortes » ioniques ou covalentes, dont les énergies sont comprises entre 100 et 1000  $kJ.mol^{-1}$ . Il est à noter que les distances d'interactions entre atomes sont très faibles pour ce type de liaisons

## 1.4. POINT CRITIQUE DE L'ADHÉRENCE DES RÉSINES

---

(comprises en général entre 0,1 et 0,3 nm), inférieures à celles des liaisons Van der Waals : un contact intime entre les matériaux est donc nécessaire pour assurer la présence de ce type de liaisons.

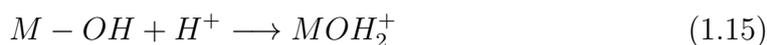
L'amélioration de l'adhérence entre un matériau inorganique et un polymère peut notamment se faire par l'utilisation d' « agents de couplage » [22]. Ces molécules, généralement des silanes, vont jouer un rôle d'intermédiaire en réagissant avec chacun des matériaux et formant des liaisons fortes, améliorant ainsi l'adhérence.

### Effets acide/base

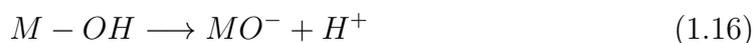
Cette théorie a été proposée par Fowkes et al. [23] et considère l'adhésion comme étant majoritairement due aux interactions entre un acide et une base, soit un donneur et un accepteur de proton selon Brønsted ou un accepteur et un donneur de doublet électronique selon Lewis.

Il est possible de déterminer le caractère acide ou basique d'un oxyde par mesure du point de charge nulle ou PZC (Point of Zero Charge) de ce matériau. Le PZC correspond au pH de la solution aqueuse dans laquelle le potentiel électrique du solide est neutre. Les oxydes comportent en leur surface des groupements hydroxyls M-OH (M = Métal), capables de générer des interactions acide/base. En mettant ce type de surfaces avec une solution aqueuse, on obtiendra alors :

- Si  $\text{pH} < \text{PZC}$ , la surface va acquérir une charge positive, avec la réaction basique de type :



- Si  $\text{pH} > \text{PZC}$ , la surface va acquérir une charge négative, avec la réaction acide de type :



Ainsi une surface telle que celle de  $SiO_2$ , possédant une PZC très bas autour de 2 possèdera une charge négative quel que soit le pH de la solution. Par ailleurs, pour les métaux plus la charge du cation métallique est grande, plus l'échange électronique de la molécule M-OH est déplacé vers le métal et les groupes de surface se comportent donc en acides d'autant plus forts. Cela se retrouve au niveau de la valeur de PZC : les oxydes de valence faible auront un PZC élevé (12,5 pour le  $MgO$  de valence +II [24]), alors que ceux de valence plus élevée auront un PZC sensiblement plus

faible (-0,7 pour le  $Ta_2O_5$  de valence +V [25]). Dans le cas du  $TiO_2$ , des valeurs de PZC ont été répertoriées entre 3,9 et 8,2, selon les conditions expérimentales [26].

Les différences d'acidité entre surface et polymère jouent ensuite un rôle important pour l'adhésion entre ces deux matériaux. Comme le rapporte McCafferty [27], l'adhésion d'un polymère acide est la plus importante sur la surface la plus basique, et inversement pour un polymère basique et une surface acide.

### 1.4.2 Adhérence des résines en milieu liquide

Afin de mesurer l'adhérence entre deux surfaces, de nombreux types de tests ont été développés, tels que ceux de flexion 3 et 4 points, de pelage, de « cloquage », ou d'indentation. La technique de mesure d'adhérence par effondrement de motifs à l'aide d'une pointe AFM a par ailleurs été utilisée dans de nombreuses études pour évaluer l'adhérence de structures de faibles dimensions pour la microélectronique, et en particulier des lignes de résine [28–30]. Ces tests ne sont cependant pas adaptés aux problématiques d'adhérence de motifs en milieu humide. En effet, ils ne prennent en compte que la composante « mécanique » de l'adhésion, mais pas les problèmes de diffusion des espèces à l'état liquide à l'interface entre matériaux, directement par les bords des motifs ou par pénétration depuis la surface de la résine. Ces phénomènes, représentés sur la figure 1.9 ont une part très importante dans les problématiques d'adhérence en milieu aqueux, comme présenté ci-après.

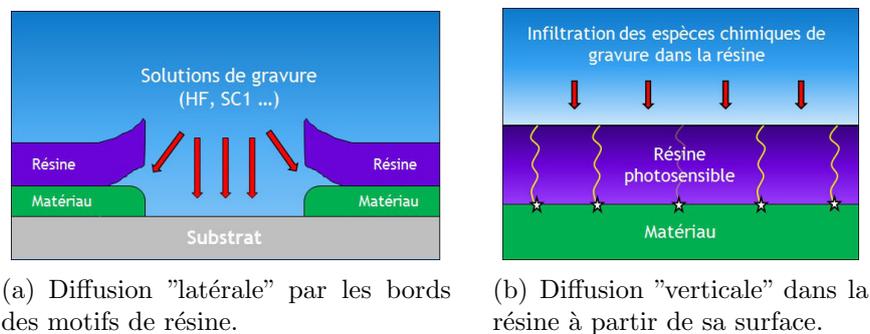


FIGURE 1.9 – Différents types de diffusion des espèces chimiques jusqu'à l'interface résine / matériau.

### Promotion d'adhérence avec HMDS

Les problématiques de perte d'adhérence et de décollement des résines sont apparues dès le développement des procédés de photolithographie en microélectronique. Dès la fin des années 60, des solutions ont ainsi été recherchées pour limiter ces phénomènes de décollement lors d'étapes dites « humides », c'est-à-dire lors du développement des résines ou de gravures chimiques. Ces études se sont concentrées

## 1.4. POINT CRITIQUE DE L'ADHÉRENCE DES RÉSINES

sur la dégradation de l'interface résine / matériau par les bords des motifs, comme illustré en figure 1.10 Une des principales solutions trouvées à ce problème a été d'appliquer un traitement en phase vapeur sur la surface de  $SiO_2$  préalablement à l'étape de lithographie, afin d'y greffer des groupements « promoteurs d'adhérence ». Les solutions de gravure étant composées de molécules polaires, on cherche alors à greffer des groupements apolaires en surface du matériau à recouvrir, dont le rôle est d'empêcher l'attaque des liaisons interfaciales  $SiO_2$  / résine par ces solutions. Plusieurs types de molécules, principalement des organosilanes, ont été étudiées afin de limiter les phénomènes de décollement des résines lors d'étapes de gravures chimiques, telles que la trimethylsilyldiethylamine (TMSDEA), ou l'hexaméthylidisilazane (HMDS). C'est l'usage de cette dernière molécule (HMDS), dont l'utilisation a été proposée par Collins et al. en 1968 [31] qui s'est majoritairement imposé dans l'industrie de la microélectronique.

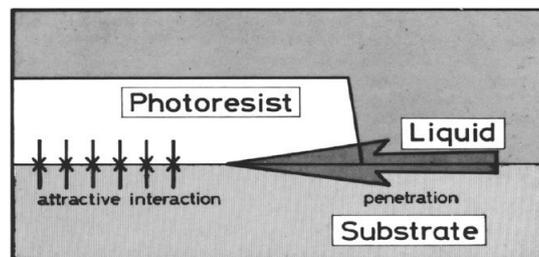


FIGURE 1.10 – Modèle proposé par Yanazawa [32] de l'adhérence pour les systèmes résine / substrat / liquide.

Le mécanisme de greffage de groupements trimethylsilyl (TMS) en surface de substrats de  $SiO_2$  a été étudié en détail à l'aide de considérations de mécanique quantique par Gun'Ko et al. [33]. Il en résulte que la réaction de greffage du TMS est constituée de deux étapes, représentées sur la figure 1.11. La première étape est la réaction de la molécule d'HMDS avec un groupement silanol Si-OH de surface, formant alors un groupement trimethylsilyl et un intermédiaire réactionnel de type triméthylaminosilane. Cet intermédiaire va par la suite réagir avec un autre silanol de surface situé à proximité du premier, et former un groupement TMS et du  $NH_3$ . La forte réactivité de la surface de  $SiO_2$  s'explique par la forte acidité des silanols de surface, et le caractère basique de l'azote dans l'HMDS.

Le greffage des groupements TMS est donc fortement lié à la terminaison de surface du matériau sur lequel est effectué le traitement HMDS, selon que l'on a ou non la présence de groupes hydroxyls en surface. Dans le cas de l'oxyde de silicium, ces groupements sont naturellement présents en surface à température ambiante, un traitement thermique au-delà de  $200^\circ C$  entraînant la deshydroxylation du matériau

et la formation de liaisons Si-O-Si.

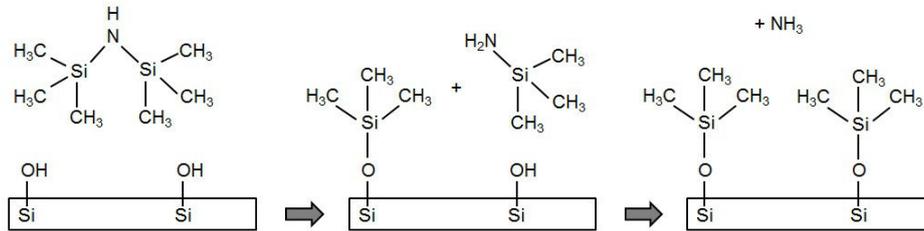


FIGURE 1.11 – Modèle de greffage en 2 étapes de la molécule de HMDS sur surface de  $SiO_2$ .

L'utilisation du terme « promoteur d'adhérence », bien que généralisée dans l'industrie, n'est cependant pas révélatrice de l'action de ce type de traitements sur les interactions entre résine et matériau. En effet, comme l'ont montré plusieurs études [32, 34, 35], l'adhérence entre résine et matériau mesurée « à sec », c'est-à-dire sans la présence d'un développeur ou d'une solution de gravure n'est en rien améliorée par l'action d'HMDS, mais au contraire diminuée. Ceci est notamment dû au fait que l'adhérence des résines est principalement due à la formation de ponts hydrogènes entre le polymère et les groupements hydroxyles en surface du matériau. Si ces groupements sont remplacés par des triméthylsilyls, les liaisons hydrogène ne peuvent plus se former et ne subsistent que les interactions de type Van der Waals, entraînant de ce fait une diminution de l'adhérence « mécanique » caractérisée par une très faible énergie de surface. Il est donc nécessaire d'adapter les conditions de traitement HMDS de la surface afin d'obtenir une couverture suffisante de la surface en triméthylsilyl pour repousser les liquides polaires, mais pas trop importante («overpriming») au risque de diminuer l'adhérence entre résine et matériau comme décrit par Michielsen et al. [36]. Ceci confirme l'action qu'a ce traitement sur la répulsion des espèces chimiques de développement ou de gravure.

Des tests d'adhérence des résines sur surfaces de  $SiO_2$  en milieu liquide ont par ailleurs montré l'impact majeur des dimensions des motifs de résine sur leur décollement : Yanazawa [32] a notamment montré que le nombre de motifs de résine décollés en milieu aqueux par l'action d'un traitement ultrason diminuait fortement avec l'augmentation de la surface de ces motifs, accréditant l'hypothèse d'un décollement dû à une pénétration de liquide par l'interface entre résine et substrat, et non par diffusion à travers la résine.

Bien que l'amélioration de l'adhérence des résines ait principalement été effectuée à l'aide de traitements tels que l'HMDS, l'impact d'autres facteurs a été étudié.

Kawai et al. [37] ont par exemple montré que le stress interne à la résine, causé par le solvant résiduel ou la pénétration d'une solution alcaline de TMAH dans la résine entraînait une diminution de l'adhérence des motifs de résine, ceci étant expliqué par une pénétration accrue des espèces de gravure à l'interface résine / substrat par les bords des motifs. Une autre étude [38] montre que le stress thermique généré dans la résine après irradiation aux UV entraînait là aussi une pénétration plus importante des chimies de gravure par les bords des motifs, et ainsi une moins bonne adhérence.

### 1.4.3 Diffusion dans la résine

Avec la diminution constante des épaisseurs de résine utilisées, il devient nécessaire d'évaluer l'influence de la diffusion « verticale » de la solution de gravure à travers l'épaisseur de résine (figure 1.9(b)), et déterminer si cette diffusion serait de nature à atteindre l'interface résine / matériau et endommager les liaisons interfaciales. Sont définis ci-après les différents modes de diffusion de molécules dans un polymère, et les facteurs influençant cette diffusion.

#### Modes de diffusion

La diffusion d'espèces dans un matériau est décrite par deux modèles distincts, représentés en figure 1.12 :

- La diffusion par les pores : selon ce modèle, le transport de matière à travers un matériau se fait à travers les espaces vides ou « pores » contenus dans ce matériau, sous l'action d'un flux convectif (gradient de pression).
- La diffusion en solution : dans ce cas, les perméants sont dissous dans la membrane et diffusent selon un gradient de concentration.

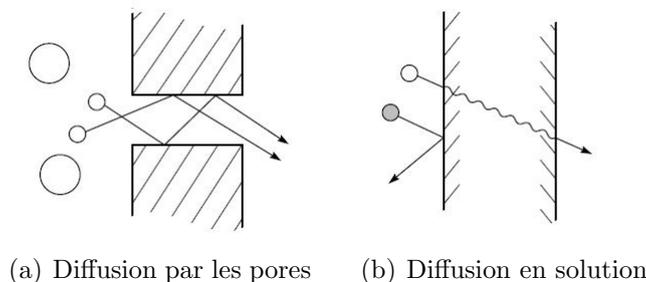


FIGURE 1.12 – Représentation schématique des différents modes de diffusion [39].

La validité de chacun de ces modèles dépend principalement du volume des pores présents dans le matériau traversé. Si le diamètre des pores est élevé, on aura alors un modèle de diffusion par les pores, alors que si celui-ci est trop faible il y aura diffusion en solution. La transition entre les deux modèles se fait pour un diamètre de pore compris entre 5 et 10 Å [39].

Les polymères considérés lors de cette étude se trouvent dans le second cas, et on considère donc le modèle de diffusion en solution. Le transport est alors régi dans la plupart des cas par la loi de Fick (on parle alors de diffusion fickienne), mais peut dans certains cas suivre d'autres modèles. Les différents modèles peuvent être représentés à partir de l'équation de prise de masse par un film polymérique :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (1.17)$$

$M_t$  et  $M_\infty$  représentent respectivement la masse de pénétrant dans le matériau à un instant  $t$  et à l'équilibre,  $k$  est une constante dépendant du coefficient de diffusion et de l'épaisseur du film et  $n$  définit le type de diffusion :

- Si  $n = 0,5$  la diffusion est fickienne (cas I) : la vitesse de diffusion s'effectue à une vitesse beaucoup plus faible que la relaxation de la matrice polymérique.

- Si  $n = 1$  la sorption se fait de manière linéaire, on parle alors de cas II. La vitesse de diffusion est alors rapide par rapport au processus de relaxation du polymère.

- Si  $0,5 > n > 1$  la diffusion est considérée comme « anormale ». Dans ce cas les vitesses de diffusion et de relaxation sont comparables.

La diffusion fickienne (considérée dans cette étude) est donnée par la première loi de Fick :

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.18)$$

Où  $J$  correspond au flux diffusif de la molécule pénétrante,  $C$  à sa concentration et  $D$  au coefficient de diffusion, selon une direction  $x$ . Le transfert de matière est lié à la concentration de diffusant, qui dépend de la position des molécules de ce diffusant dans le polymère en fonction du temps. La seconde loi de Fick s'écrit alors :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.19)$$

En plus du coefficient de diffusion, on considère par ailleurs le coefficient de perméabilité (P), qui correspond au volume de liquide passant à travers une unité d'aire du polymère d'épaisseur donnée par unité de temps. Ce coefficient se définit par rapport à la solubilité (S) du pénétrant dans le matériau, et on a ainsi :

$$P = D \cdot S \quad (1.20)$$

Il est donc nécessaire de considérer à la fois la cinétique de diffusion des molécules (la solution de gravure) dans le matériau (la résine), mais aussi leur sorption dans le polymère.

### **Facteurs influençant la diffusion dans un polymère**

Dans le cas du transport d'un pénétrant (liquide ou gazeux) dans un polymère, de nombreux facteurs doivent être pris en compte :

- La nature du polymère : elle influence notamment le degré de mobilité des chaînes de polymère, et donc la diffusion. Ainsi, la température de transition vitreuse du polymère a un fort impact sur le transport des molécules : plus cette température est faible, plus la mobilité des chaînes est importante et donc plus élevé est le coefficient de diffusion [40].

- La nature du pénétrant, et notamment la taille et la forme des molécules qui le constituent. Ainsi plus la taille des molécules pénétrant le polymère est importante, plus la diffusivité est faible. Par ailleurs, à volume égal les molécules aux formes les plus allongées auront tendance à diffuser plus rapidement que celles ayant une forme sphérique.

- Nature et degré de réticulation. La diffusivité des espèces diminue avec le degré de réticulation. Par ailleurs à degré de réticulation équivalent, la nature des liaisons inter-chaînes peut influencer la diffusion, comme observé par Unnikrishnan et al. [41] avec la comparaison de l'impact de liaisons carbonées ou sulfurées sur la diffusion dans le polymère.

- L'ajout de plastifiants. Celui-ci entraîne une plus grande mobilité des chaînes de polymères et donc généralement un coefficient de diffusion plus important.

Il est donc nécessaire de considérer tous ces paramètres pour étudier la diffusion d'espèces telles que les molécules des solutions de gravure chimique à travers les

## CHAPITRE 1. INTRODUCTION

---

films de résines photosensibles.

## 1.5 Objectifs de la thèse

La réduction continue des dimensions en microélectronique prédite par les lois de Moore entraîne une évolution technologique toujours plus importante, dont l'avancement est encadré par les recommandations de l'ITRS. Ce dimensionnement de plus en plus fin, atteignant aujourd'hui des dimensions proches de celles des couches atomiques, entraîne l'apparition d'effets physiques de plus en plus importants et contraignants. Il a ainsi été nécessaire à partir du début des années 2000 de repenser l'architecture des transistors, et de remplacer le matériau « historique » de cette industrie, l'oxyde de silicium, par de nouveaux matériaux afin de pouvoir continuer à diminuer les dimensions des transistors. Tous ces changements apportent de nouvelles problématiques, au niveau notamment d'étapes qui, si elles n'étaient pas critiques au niveau des technologies précédentes le deviennent au niveau des nœuds technologiques les plus avancés.

Au niveau de la gravure humide en présence de résine, cette évolution se traduit par plusieurs phénomènes. Tout d'abord, l'application d'une étape de lithographie sur des matériaux autres que le  $SiO_2$ , avec des propriétés de surface différentes peut entraîner des différences au niveau des propriétés interfaciales. Il est notamment nécessaire d'étudier l'influence des traitements de promotion d'adhérence tels que l'HMDS, développés initialement pour le  $SiO_2$ , sur ce type de surfaces. Par ailleurs, les films de résines étant de plus en plus minces, il devient alors nécessaire de s'interroger sur le rôle de la pénétration des espèces chimiques de gravure à l'intérieur de la résine. Il est en effet possible que cette diffusion entraîne une dégradation de la surface du matériau « à protéger » lors de la gravure.

L'objectif de cette thèse est donc d'étudier au niveau de l'étape de gravure humide du TiN par une solution SC1, où les problématiques d'adhérence sont reconnues comme critiques, les différents facteurs entrant en jeu au niveau de l'adhérence des motifs de résine lors d'une gravure humide, et de déterminer quels sont les mécanismes ayant lieu. En effet, ces problématiques sont très peu traitées dans la littérature, et les études existantes sont la plupart du temps consacrées au  $SiO_2$ , et aux traitements utilisés pour améliorer son adhérence avec les résines (HMDS notamment). Un autre objectif est de développer des méthodes de caractérisation innovantes permettant l'analyse de ces différents phénomènes.

La composition ainsi que les techniques et conditions d'élaboration des échantillons étudiés sont présentées dans le chapitre 2. Les principales techniques d'analyses utilisées durant cette thèse, ainsi que leur principe de mesure y sont par ailleurs exposés.

Le chapitre 3 présente en premier lieu une étude des phénomènes de décollement

et de dégradation au niveau des motifs de résines lors de gravures humides, ainsi que leur répartition. Il rassemble par ailleurs les études menées au niveau de différents paramètres (contamination, liaisons surfaciques, état d'oxydation . . .) de la surface, ayant pour but de déterminer quels facteurs sont les plus à même d'impacter l'adhérence des résines.

A partir des résultats obtenus au chapitre précédent, le chapitre 4 rassemble les études menées sur différents paramètres du procédé, afin de voir leur influence sur l'adhérence des résines et ainsi améliorer celle-ci. Ce chapitre se concentre notamment sur les effets de décollement des motifs et d'évolution de la surface au cours du temps.

Le chapitre 5 est quant à lui consacré aux phénomènes de diffusion des espèces chimiques de gravure à l'intérieur du film de résine lors de la gravure. On s'attache ici dans un premier lieu à évaluer l'effet de cette diffusion sur l'intégrité du substrat au cours du traitement chimique, et à déterminer les mécanismes mis en jeu. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la cinétique de diffusion de ces espèces dans la résine, et notamment au développement d'un dispositif expérimental permettant cette mesure.

# Chapitre 2

## Élaboration et caractérisation des échantillons

### 2.1 Élaboration des échantillons

Cette partie détaille les différentes étapes et procédés de fabrication nécessaires à l'élaboration des structures-tests utilisées lors de cette étude.

L'étude se concentre sur l'adhérence des motifs de résine sur le substrat TiN utilisé pour la réalisation de la grille métallique du transistor. Les étapes détaillées ci-dessous correspondent donc aux étapes de fabrication et de délimitation de cette grille, à savoir :

- le dépôt du diélectrique de grille HfSiON
- le dépôt de la grille métallique TiN
- l'étape de lithographie nécessaire à la détermination des zones « ouvertes » et « fermées »
- la gravure chimique du TiN

La figure 2.1 représente l'empilement High-K Metal Gate sur lequel se centre cette étude. Tous les échantillons ont été réalisés avec les mêmes conditions de procédés sur des plaquettes de silicium de 300 mm de diamètre dans les équipements de la salle blanche du site STMicroelectronics de Crolles.

#### 2.1.1 Dépôt du High-K : HfSiON

Dans le cadre de l'élaboration de cette grille, le TiN est déposé sur un matériau à haute permittivité électrique ou High-K : le HfSiON. Le dépôt de cette couche se fait par épitaxie en phase vapeur ou CVD. Le principe de cette technique est de faire croître une couche mince solide sur un substrat à partir de réactifs gazeux nommés

## CHAPITRE 2. ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS

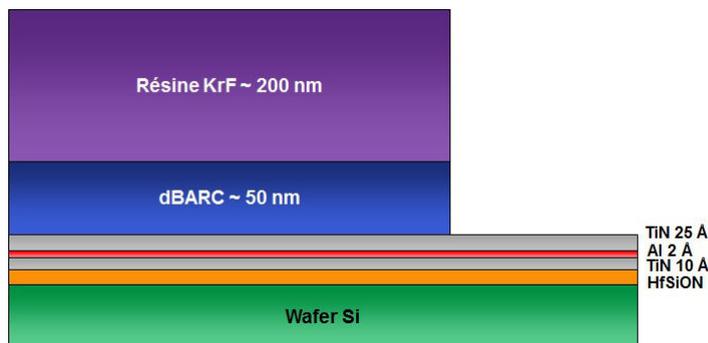


FIGURE 2.1 – Composition des différentes couches de l'empilement de grille High-K Metal Gate utilisé pour la préparation des échantillons

précurseurs. Ces précurseurs sont amenés sur le substrat par l'intermédiaire d'un gaz vecteur puis réagissent avec celui-ci pour former la couche de matériau à déposer. Les sous-produits de réaction sont eux évacués par le gaz vecteur.

Dans le cas du HfSiON déposé lors de cette étude, les précurseurs sont organométalliques, on parle donc de MO-CVD (Metalorganic Chemical Vapor Deposition) [42]. Ces précurseurs sont pour la source de silicium du tetrakis-diméthylamino-silane ou 4DMAS et pour celle de hafnium du tetrakis-diéthylamino-hafnium ou TDEAH, le gaz vecteur étant le  $N_2$ . L' $O_2$  est utilisé comme source d'oxygène. La plaque est chauffée à une température de  $600^\circ C$ , et la pression dans la chambre est de  $6,66 \cdot 10^{-2}$  Pa. L'épaisseur finale de la couche déposée est de  $16 \text{ \AA}$ . Ce dépôt se fait sur un équipement de type Applied Materials Centura.

Le dépôt de cette couche, qui n'intervient pas directement dans la problématique d'adhésion, est néanmoins nécessaire pour la préparation des échantillons. En effet, le HfSiON agit comme une couche d'arrêt à la gravure du TiN en n'étant pas gravé par la solution SC1. Le HfSiON est donc déposé sur les plaques afin de permettre d'effectuer de nouveaux dépôts métalliques post gravure du TiN, et ainsi réutiliser les plaques pour plusieurs séries d'expériences.

### 2.1.2 Dépôt de la grille métallique : TiN

L'ensemble des couches de TiN (ou à base de TiN) étudiées ont été déposées par dépôt en voie physique [43] (Physical Vapor Deposition : PVD) en mode radiofréquence (RF).

### Principe du dépôt par RF-PVD

A la différence des dépôts chimiques en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition : CVD), basés sur la réaction de précurseurs en phase vapeur avec le substrat, les dépôts par PVD sont réalisés par des procédés purement physiques. Une vapeur du matériau à déposer est créée à partir d'une source solide appelée cible, puis condensée à la surface du substrat. Un des principaux avantages de la PVD par rapport à la CVD vient des températures de procédés bien moins élevées qu'en CVD, où elles peuvent atteindre 1000°C (contrairement aux dépôts PVD qui peuvent se faire à température ambiante).

Les techniques de PVD se différencient entre elles par la façon dont la vapeur métallique est créée à partir de la cible. Lors de l'évaporation, cette vapeur est créée par traitement thermique de la cible alors que pour la pulvérisation, c'est un effet mécanique (« bombardement » de la cible) qui permet sa formation. L'ablation de la cible peut se faire par ailleurs par un traitement laser ou par la formation d'un arc cathodique.

Les dépôts de cette étude sont réalisés par pulvérisation cathodique. Dans ce cas, les atomes de la cible sont arrachés par le bombardement d'ions issus d'un plasma. L'établissement du plasma est effectué par l'application sous atmosphère inerte raréfiée (d'argon par exemple) d'une différence de potentiel entre une cathode, la cible du matériau à déposer et une anode formée par les parois du réacteur reliées à la masse. La décharge ainsi créée provoque l'accélération des électrons et permet d'ioniser le gaz, formant ainsi un plasma froid. Sous l'effet du champ électrique, les ions  $Ar^+$  sont accélérés vers la cathode (la cible), avec laquelle ils rentrent en collision et en éjectent des atomes. Ce sont ces atomes éjectés après bombardement de la cible qui sont redéposés sur le substrat et forment le film. La figure 2.2 illustre cette technique de dépôt.

Un des inconvénients majeurs de cette technique est la faible vitesse de dépôt, due à une ionisation insuffisante des atomes d'Ar. Pour remédier à ce problème, un dispositif de type magnétron est appliqué. Ce dispositif est constitué d'un aimant en rotation au-dessus de la cible : on crée alors un champ magnétique, dont les lignes de champ vont « piéger » les électrons secondaires à proximité de la cible, et ainsi augmenter fortement le taux d'ionisation des atomes d'Ar dans cette zone. Ce phénomène permet à la fois d'augmenter la vitesse de dépôt et d'utiliser des tensions de travail plus faibles.

Afin de réduire au maximum l'endommagement des films déposés et d'éviter les phénomènes d'accumulation de charges, il est possible d'appliquer à la cible une tension alternative à l'aide d'un générateur radiofréquence. On parle alors de RF-

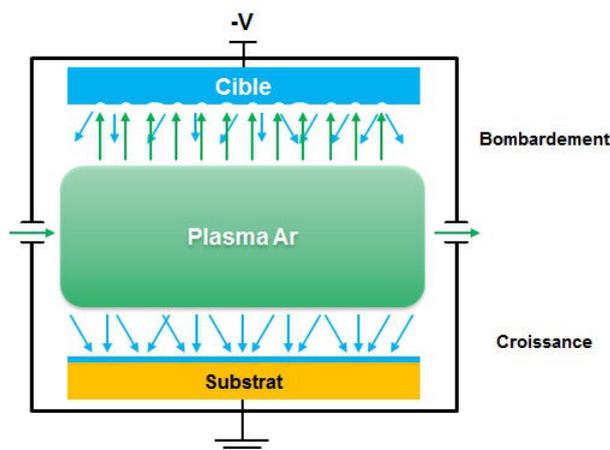


FIGURE 2.2 – Principe du dépôt de couches minces métalliques en voie physique par pulvérisation cathodique.

PVD. L'application de cette tension permet une oscillation des électrons au voisinage des électrodes, et donc un entretien de l'ionisation du gaz. Ce phénomène permet de travailler à des tensions et pressions inférieures à celles nécessaires dans le cas du mode continu (DC), et donc de réduire l'énergie des électrons. En travaillant avec des électrons moins énergétiques, on diminue les risques de dégradation du matériau. Par ailleurs, l'application de cette décharge radiofréquence permet d'éviter l'accumulation de charges sur la cathode dans le cas d'isolants, en compensant l'excès de charges positives en surface. Il est ainsi possible en utilisant cette technique de déposer tous les types de matériaux.

### Dépôt du TiN en atmosphère réactive

Le dépôt de TiN se fait en utilisant la pulvérisation cathodique en atmosphère réactive. Pour cette technique, le matériau de la cible est différent de celui déposé et un gaz réactif est introduit dans la chambre de dépôt. Une fraction de ce gaz va réagir avec la surface de la cible pour former le matériau souhaité, qui sera alors pulvérisé sous l'effet du bombardement des ions  $Ar^+$ . La cible est ainsi composée de Ti pur, avec injection de  $N_2$  durant le dépôt. Cette injection d'azote est graduelle au cours du dépôt : les premières couches atomiques sont ainsi composées de Ti pur, puis le débit de  $N_2$  est progressivement augmenté. On a donc un gradient de concentration d'azote sur les premiers angströms du dépôt de TiN. Afin de conserver les mêmes conditions de dépôt d'une plaque à l'autre, la cible est dénitrurée à l'aide d'un plasma d'Ar avant chaque dépôt. L'intérêt de cette technique est qu'elle permet d'ajuster la quantité d'azote du TiN, quantité dont dépend la valeur du travail de sortie du matériau.

Comme illustré dans le chapitre 1, de l'aluminium est intégré dans la couche de TiN afin de réduire la tension de seuil ( $V_t$ ) du pMOS. On réalise alors à un empilement TiN / Al / TiN en effectuant un dépôt d'Al entre deux dépôts de TiN dans des chambres distinctes de la même plateforme. L'Al est alors déposé par RF-PVD en atmosphère inerte.

### Conditions de dépôt

Les dépôts sont effectués dans la salle blanche de STMicroelectronics sur une plateforme Applied Materials Endura. Ils sont réalisés à température ambiante, sous une pression durant le procédé de 3 mTorr ( $4,0 \cdot 10^{-1}$  Pa). Lors du dépôt en atmosphère réactive, le débit d'Ar est de 20 sccm (unité valant  $1 \text{ cm}^3/\text{min}$  dans des conditions standard de température et de pression), et celui de  $N_2$  de 45 sccm.

Pour cette étude, les épaisseurs de TiN déposées sont comprises entre 35 et 150 Å. L'empilement TiN / Al / TiN est composé d'une première couche de 10 Å de TiN, sur laquelle est déposée environ 2,2 Å d'Al, puis une couche finale de 25 Å de TiN.

### 2.1.3 Lithographie

Lors de cette étude, l'élaboration des motifs de résine est réalisée par des procédés de lithographie de type 248 nm.

Préalablement au dépôt à proprement parler, un prétraitement est appliqué à la surface à recouvrir afin de favoriser l'adhérence des polymères lithographiques. Ce traitement consiste en un dépôt en phase vapeur de molécules d'Hexaméthylsila-zane (HMDS) d'une durée de 50 s à une température de 150°C.

Les polymères utilisés comme couche active en lithographie sont déposés par la méthode de centrifugation-évaporation, plus connue sous l'appellation de spin coating. Cette technique consiste à distribuer au centre d'un wafer en rotation axiale une solution contenant le polymère à déposer, jusqu'à évaporation du solvant. La force centrifuge générée par la rotation à plusieurs milliers de tours par minute entraîne un étalement uniforme de la résine sur toute la plaque (figure 2.3). L'épaisseur finale de film déposée dépend directement de la vitesse de rotation de la plaque : plus celle-ci est rapide, plus le film est fin et inversement.

### Etalement

L'étalement par centrifugation des polymères lithographiques est accompagné par la présence de résine en extrême bord, sur la tranche voire même dans certains cas en face arrière des plaques. Afin d'éviter une contamination due à l'effritement

## CHAPITRE 2. ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS

---

de ces résidus et leur contact avec les supports de plaques dans les différents équipements, il est nécessaire de les retirer avec une étape dite de «Edge Bead Removal» (EBR). Ce retrait se fait en deux temps : tout d'abord lors de l'étalement de résine, un premier détournage chimique est effectué en extrême bord de plaque sur 2 mm à l'aide d'un solvant. Dans un deuxième temps, le bord de plaque est insolé séparément après le soft bake, et le résidu retiré durant l'étape de développement.

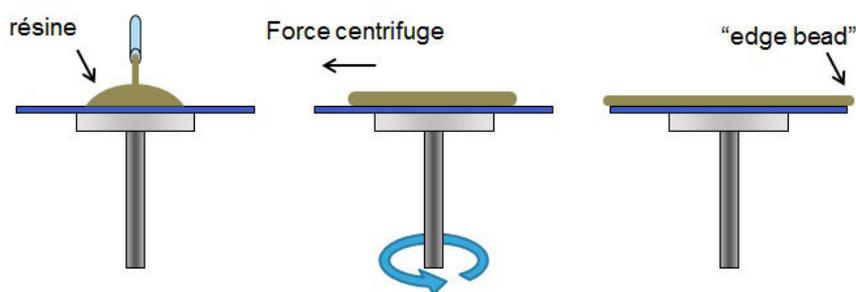


FIGURE 2.3 – Principe de la technique d'étalement de résine par centrifugation / évaporation et formation d'un dépôt en bord de plaque ou "edge bead"

Pour les échantillons utilisés lors de cette étude, on dépose en premier une couche anti-réfléchissante développable ou dBARC (developable Bottom Anti-Reflecting Coating), qui permet notamment une meilleure adhérence de la résine 248 nm. la chaîne principale de ce polymère est constituée de poly-hydroxystyrène, avec du lactate d'éthyle pour solvant. Un recuit de 60 s à 190°C est ensuite appliqué au dBARC, dont l'épaisseur finale est alors de 50 nm. Ce recuit entraîne une perte de masse du polymère d'environ 4% attribuée à l'évaporation du solvant, et permet une réticulation de celui-ci.

La résine 248 nm est ensuite étalée et suivie d'un recuit (« soft bake ») de 60 s à 100°C. Son épaisseur est alors de 215 nm. Comme pour le dBARC, la chaîne principale est constituée de poly-hydroxystyrène, avec pour solvant une solution comprenant du lactate d'éthyle, de l'acétate de 2-méthoxy-1-méthyléthyle et du 1-méthoxy-2-propanol. Les différents traitements thermiques de la résine sont effectués à des températures inférieures à sa température de transition vitreuse, située autour de 160°C.

### Exposition et développement

Après étalement de la résine, les plaques sont ensuite dirigées vers un scanner, dans lequel les motifs sont exposés.

## 2.1. ÉLABORATION DES ÉCHANTILLONS

---

Pour la lithographie de type 248 nm, l'illumination est produite en appliquant une haute tension dans un mélange gazeux de krypton et fluor. La décharge va entraîner des réactions dans le gaz menant à l'émission de lumière à une longueur d'onde de 248 nm. On parle alors d'un laser à excimère de type KrF.

L'exposition se fait par l'intermédiaire d'un « stepper » : une lentille est placée entre le masque de lithographie et la plaque afin de réduire l'image du masque sur la plaque. On n'expose alors qu'une partie de la plaque à la fois, puis cette opération est répétée afin d'insoler toute la plaque. Cette technique permet de diminuer la complexité des masques, qui ne représentent qu'une partie des motifs de la plaque, et d'avoir des dimensions supérieures à celles de l'image projetée (typiquement un rapport 1 : 4), ce qui permet notamment de diminuer fortement l'impact des éventuels défauts dus au masque. Ce mode d'exposition, dit « step-and-repeat » a été amélioré avec le mode dit de « step-and-scan », pour lequel une seule partie du réticule est exposée. L'exposition complète du champ se fait en déplaçant simultanément le masque et la plaque, en prenant en compte le facteur de réduction  $N$  de la lentille (pour  $N = 4$ , le masque sera déplacé 4 fois plus rapidement que la plaque). Ce mode permet de diminuer les dimensions du champ et donc celles de la lentille. On peut ainsi exposer des largeurs de champ plus importantes pour un coût moindre. Une illustration de ces deux procédures est donnée sur la figure 2.4. Dans le cas présent, l'exposition se fait en mode step-and-scan, avec une dose d'exposition de  $27 \text{ mJ/cm}^2$ . Le taux d'ouverture d'un masque correspond au ratio entre la surface occupée par les zones ouvertes (non recouvertes de résine au final) sur la surface totale de la plaque. Pour le masque utilisé lors de cette étude, le taux d'ouverture est de 49 %.

Un recuit post exposition ou PEB (Post Exposure Bake) de 60 s à  $190^\circ\text{C}$  est ensuite appliqué à la couche de résine afin de définir les solubilités des zones exposées ou non.

Le développement se fait par injection durant 60 s d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH) à 2,38 % sur la plaque.

L'élaboration d'échantillons « pleine plaque », où la résine recouvre l'ensemble de la plaque a été nécessaire. Dans ce cas, une exposition minimale de  $3 \text{ mJ/cm}^2$  a été appliquée dans les zones exposées, puis la plaque passée au développeur. Cette faible exposition est insuffisante pour développer les zones insolées, et est proche de la dose parasite reçue en conditions réelles par les zones non-insolées. Cette exposition ainsi que le passage au développeur permettent de se rapprocher au maximum des conditions réelles de procédés.

Finalement, un plasma de  $N_2$  (100 sccm de  $N_2$  pendant 20 s à  $40^\circ\text{C}$ ) est appliqué sur la plaque afin d'éliminer les résidus de polymères dans les zones ouvertes. Ce

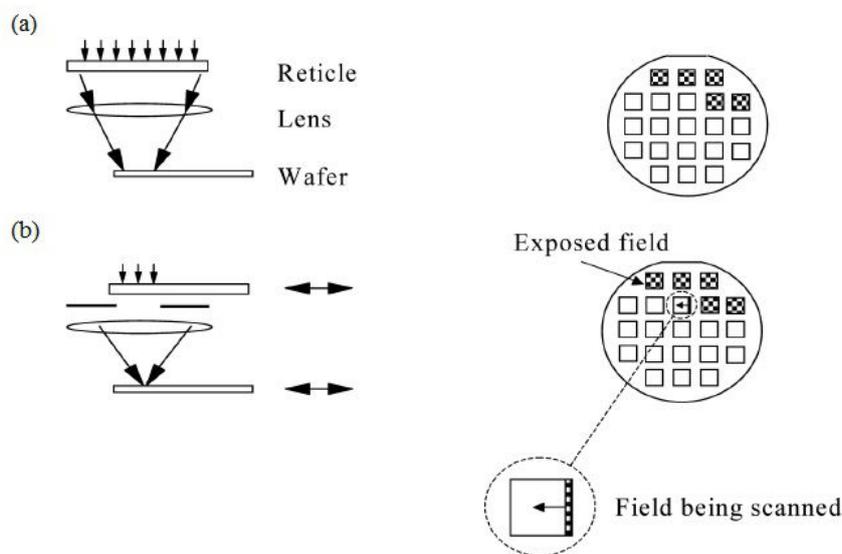


FIGURE 2.4 – Description des procédures d’exposition ”step-and-repeat”(a) et ”step-and-scan” (b) [44].

plasma grave aussi légèrement la couche de résine, ce qui fait que l’épaisseur du stack dBARC / résine en sortie de cette étape de gravure est de l’ordre de 200 nm. Ce plasma est par ailleurs utilisé pour certaines expériences détaillées par la suite, du fait de l’oxydation qu’il entraîne sur les surfaces de TiN.

### 2.1.4 Étapes de gravure chimique

Les étapes de nettoyage et de gravure humide sont présentes tout au long de la chaîne de fabrication des transistors. Elles relèvent donc un rôle crucial, et en plus des questions d’efficacité du nettoyage, des paramètres tels que la durée de procédé ou le coût de produits chimiques par plaques sont primordiaux.

On distingue trois « familles » principales d’équipements de gravure humide, représentés sur la figure 2.5 :

- Les équipements de gravure multi-plaquettes en bain de chimie « wet bench » (figure 2.5(a)) : les plaques sont placées sur un support puis immergées successivement dans un bain de gravure pour une durée définie, puis dans un bac de rinçage rempli d’eau. Le séchage par centrifugation est ensuite effectué dans un autre compartiment de l’équipement. Un des avantages de cette technique est le traitement simultané de nombreuses plaques, qui permet d’une part une grande rapidité de procédé par plaque, ainsi qu’un coût en produits chimiques réduit, dû à la possibilité de réutiliser le bain. Son principal défaut provient du risque de contamination croisée

## 2.1. ÉLABORATION DES ÉCHANTILLONS

---

entre plaques durant le bain.

- Les équipements de gravure multi-plaquettes de type « batch spray » (figure 2.5(b)) : les plaques sont fixées sur un support autour d'un axe de rotation. Au cours du traitement, un flux d'azote permet d'atomiser les solutions chimiques, qui sont dispensées sous forme de spray sur les plaques en rotation autour de l'axe. Cette technique permet une meilleure flexibilité dans le choix des solutions chimiques, tout en conservant le traitement de plusieurs plaques en simultané. Ses inconvénients viennent de temps de traitement relativement longs et de problèmes d'uniformité du nettoyage.

- Les équipements de gravure mono-plaquette « single-wafer tools » (figure 2.5(c)) : les plaques sont placées sur un axe en rotation et traitées individuellement par injection de la solution chimique en face avant ou arrière. Ces équipements permettent une grande reproductibilité due au traitement individuel de chaque plaque, une consommation en eau fortement réduite par rapport aux bains de chimie et ils permettent de s'affranchir des éventuelles contaminations croisées inter-plaques.

Avec la diminution constante des dimensions, l'efficacité et l'uniformité des étapes de nettoyage est de plus en plus critique et les équipements de gravure humide monoplaque remplacent progressivement les bains de chimie. Toutes les étapes de nettoyage et de gravure chimique ont été réalisées sur une plateforme de nettoyage monoplaque DaiNippon Screen 300 mm de type SU3100. Cet équipement permet des traitements en face avant et arrière des plaques en rotation.

Afin d'éviter toute contamination métallique dans les équipements, un nettoyage de la face arrière des plaques est systématiquement effectué après l'étape de dépôt du TiN. Une buse positionnée sous le wafer injecte alors successivement des solutions de HF, SC1 et HCl. L'utilisation d'une « shield plate », représentée schématiquement sur la figure 2.6, permet d'éviter toute dégradation de la face avant durant le traitement. La shield plate est un disque équipé en son centre d'une buse d'injection de gaz placé en rotation juste au-dessus de la face avant de la plaque à une distance de 5 mm. Durant le traitement chimique, un flux de  $N_2$  est injecté par la shield plate pour éviter tout retour en face avant des solutions délivrées en face arrière. Il est par ailleurs possible d'injecter des solutions en face avant par l'intermédiaire de cette shield plate.

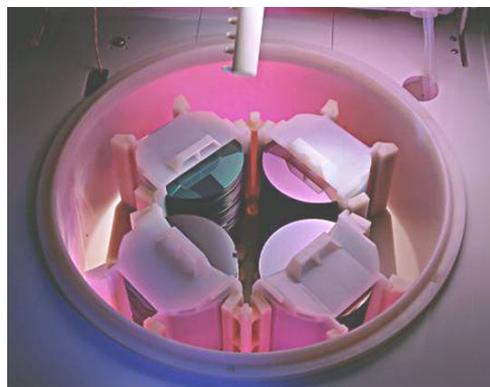
La gravure chimique à proprement parler est quant à elle réalisée sur la face avant, à l'aide d'une buse d'injection. Cette buse peut être située soit directement au-dessus de la plaque pour une distribution normale du liquide, soit décalée pour une distribution angulaire. L'injection est généralement faite au centre de la plaque en rotation, mais peut aussi se faire à une position décalée sur le rayon. Il est par

## CHAPITRE 2. ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS

---



(a) Équipement de gravure multi-plaquettes en bain de chimie "wet bench"



(b) Équipement de gravure multi-plaquettes "batch spray"



(c) Équipement de gravure mono-plaquette à dispense centrale de chimie

FIGURE 2.5 – Différents types d'équipements de gravure chimique

ailleurs possible d'effectuer une distribution dynamique du liquide avec un balayage du bras d'injection au-dessus de la plaque. **Dans le cas présent, l'injection de chimie se fait de manière normale à la plaque, avec un bras en position centrale statique.**

Pour l'injection de la chimie de gravure SC1, la préparation de la solution se fait à l'aide d'un système de type DDI (Dynamic Direct Injection). Ce système permet d'effectuer le mélange entre réactifs avant chaque traitement chimique aux concentrations et débits souhaités, offrant ainsi une grande modulabilité du ratio entre chaque espèce chimique dans la solution. Il est alors possible d'alterner des traitements chimiques avec des solutions de même nature mais de concentration différente sans avoir à changer de bain de chimie.

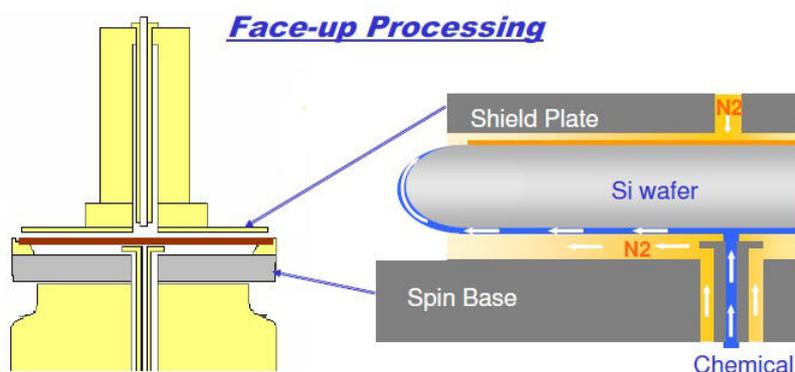


FIGURE 2.6 – Distribution de solution chimique en face arrière sur un équipement de gravure monoplaquette en présence d'une "shield plate".

Le processus de gravure chimique se fait en 3 étapes :

- injection de la solution de gravure sur plaque en rotation
- rinçage de la plaque
- séchage par centrifugation à vitesse de rotation élevée de la plaque

Une solution à base de SC1 concentré est utilisée pour la majeure partie des gravures réalisées au cours de cette étude. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Rapport 1/4/27 des volumes des espèces  $NH_4OH$  /  $H_2O_2$  /  $H_2O$  respectivement
- Débit de la solution de SC1 : 0,79 L/min de manière centrale
- Rotation de la plaque durant l'injection : 1000 tours/min
- Solution à température ambiante

Une étape de rinçage à l'eau dé-ionisée de la plaquette est nécessaire, après application de la gravure chimique :

- Débit de l'eau dé-ionisée : 2,0 L/min de manière centrale
- Rotation de la plaque durant l'injection : 1000 tours/min pendant 34 s puis 300 tours/min durant 20 s

Enfin, un séchage par centrifugation est appliqué à la plaquette, avec une rotation de la plaquette ainsi que de la shield plate à 2500 tours/min durant 20 s.

## 2.2 Techniques de caractérisation

L'étude et la compréhension de l'ensemble des phénomènes influençant la dégradation et la perte d'adhérence des motifs de résine lors de gravure humide nécessitent l'emploi de nombreuses techniques d'analyse.

Il est premièrement nécessaire de caractériser l'impact des chimies de gravure sur la morphologie des échantillons, que ce soit au niveau du décollement des motifs de résine mais aussi de la nature des interfaces, notamment du TiN. Cette étude nécessite l'emploi de techniques d'analyses physiques telles que la microscopie optique ou la microscopie à force atomique. Les techniques de microscopie électronique se sont révélées peu adaptées à notre étude, en raison des dimensions latérales trop importantes des structures étudiées (plusieurs microns) et de l'endommagement créé sur les motifs de résine par le faisceau d'électrons.

Cette étude morphologique est suivie par une caractérisation de la nature chimique des matériaux et de son évolution au cours du procédé, afin de comprendre les mécanismes de dégradation. Cette étude chimique porte à la fois sur la composition des polymères de gravure, de la surface de TiN et de l'interface entre ces deux couches. Pour cela, l'utilisation de techniques variées basées sur l'interaction rayonnement X / matière (XPS, XRR, XRF) ou la spectroscopie de masse (ToF-SIMS) a été nécessaire.

Enfin, il est nécessaire d'évaluer la pénétration des espèces de gravure à l'intérieur des motifs de résine, afin de déterminer les paramètres permettant d'agir sur cette diffusion, et ainsi éviter l'endommagement des surfaces protégées par la résine. Le choix a été fait d'utiliser la spectroscopie infrarouge, dont le dispositif a été adapté à l'étude de la pénétration de liquide dans des polymères couchés directement sur des plaques de Si.

### 2.2.1 Caractérisation morphologique des interfaces et surfaces

#### Caractérisation optique de la dégradation des résines

L'application d'un traitement de gravure chimique sur des motifs de résine entraîne deux phénomènes distincts : l'arrachage de motifs de petite taille (lignes notamment), plus connu sous le nom de lift-off, et l'apparition de « marques » dans les motifs plus étendus.

Les techniques traditionnelles de mesure d'adhérence telles que les tests de flexion 4 points [45] ne se sont pas révélées adaptées pour la caractérisation des motifs uti-

lisés lors de cette étude. Ce type de test est basé sur la mesure de la vitesse de libération de l'énergie lors de la propagation de fissures, induites par la flexion du substrat après indentation préalable du matériau et permet de remonter à une valeur d'énergie d'adhésion. Dans le cas présent, la forte adhérence de la couche de résine ainsi que sa très faible épaisseur n'ont pas permis de créer de zone de fracture entre résine et matériau, et donc de quantifier le caractère adhésif.

Ainsi, le choix est fait d'effectuer une analyse qualitative de l'adhérence des motifs de résine par inspection optique post gravure chimique. Cette technique est basée sur l'utilisation d'un système optique de lentilles afin d'agrandir l'image de l'échantillon observé. L'inspection se fait sur les plaques 300 mm, avec une illumination par réflexion de l'échantillon. En plus d'une inspection de surface des structures, un des principaux avantages de cette technique est de pouvoir faire varier la profondeur de champ, et donc étudier les surfaces situées en-dessous de couches fines transparentes à la lumière, comme l'empilement de dBARC et résine considéré dans cette étude.

Le protocole expérimental consiste à effectuer sur les substrats dont on veut évaluer la tenue des motifs à la gravure et/ou la dégradation de la résine un traitement chimique post lithographie. Le traitement est poussé jusqu'à occasionner un décollement des premiers motifs de résine (début du lift-off). Le même traitement est ensuite effectué sur des échantillons de référence dont le comportement à la gravure est connu, et on peut ainsi évaluer comparativement l'adhérence en fonction de paramètres tels que la nature du substrat, l'application de traitements de surface ou les conditions de procédé en lithographie.

Des zones de référence regroupant des motifs de taille et facteur d'aspect différents sont choisies afin de permettre une comparaison inter-plaques. Ces zones (figure 2.7), situées au niveau des lignes de coupe entre différents champs de la plaque, sont présentes à différentes positions sur la plaque. On peut ainsi étudier les effets bord / centre de plaque sur la dégradation des motifs de résine. On y distingue notamment :

- des "carrés" de SRAM (structure 1) constitués d'un réseau de fines lignes de 230 nm de largeur espacées d'un écart variant entre 286 et 318 nm
- des zones ouvertes sans résine (structure 2)
- des zones non exposées recouvertes de résine (structure 3)
- des réseaux de lignes (structure 4) de 720 nm de largeur espacées entre elles de 720 nm

L'apparition de marques au niveau des zones étendues de résine est quant à elle étudiée sur des échantillons « pleine plaque », pour lesquels la résine n'est pas isolée. Il est ainsi possible de s'affranchir d'éventuels effets de bords de motifs.

L'utilisation d'un logiciel de traitement d'image permet alors d'effectuer un cal-

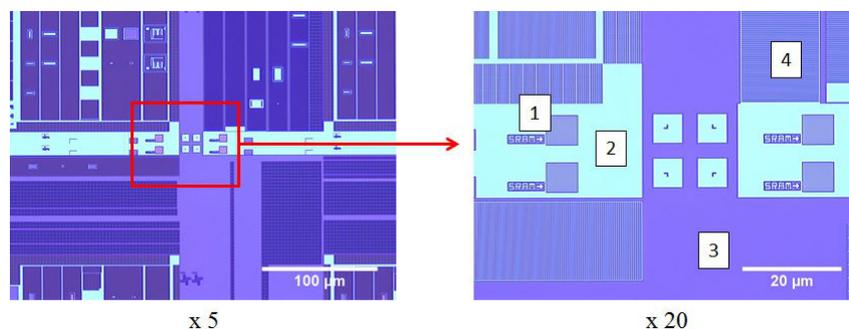


FIGURE 2.7 – Zones de référence utilisées pour la caractérisation optique de l'adhérence de différents types de motifs de résine.

cul du nombre et de la taille moyenne des motifs observés, et d'obtenir la proportion de résine recouverte par ces structures, et ce en n'importe quelle position sur la plaque.

L'équipement de microscopie utilisé est de type Zeiss Axiospect 300, permettant l'analyse macroscopique et microscopique des plaques, à des grossissements allant de x5 à x50.

### Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy) est une méthode de caractérisation des propriétés physiques des surfaces en champ proche, dont l'utilisation s'est généralisée depuis son développement dans les années 80 [46]. Cette technique est basée sur la mesure des interactions entre une pointe se déplaçant au-dessus d'un échantillon et la surface de cet échantillon.

La pointe est fixée à l'extrémité d'un micro-levier flexible nommé « cantilever », dont l'arrière est doté d'une surface métallisée réfléchissante. La mesure de la force exercée entre la pointe et l'échantillon se fait en envoyant un rayon laser sur la face arrière du cantilever : le rayon est alors réfléchi sur la surface métallisée et dirigé vers une diode photoélectrique segmentée. A partir de la variation de la position du signal sur la photodiode, on peut remonter à la déflexion du cantilever et ainsi à la valeur de la force entre pointe et échantillon (voir figure 2.8).

L'image de la surface est obtenue en déplaçant la pointe au-dessus de l'échantillon à l'aide d'un tube piézoélectrique sur lequel est fixé le cantilever. L'acquisition peut se faire suivant différents modes de mesure, dont les trois principaux sont :

- Le mode « contact » : dans ce cas, ce sont les forces dites « répulsives » qui

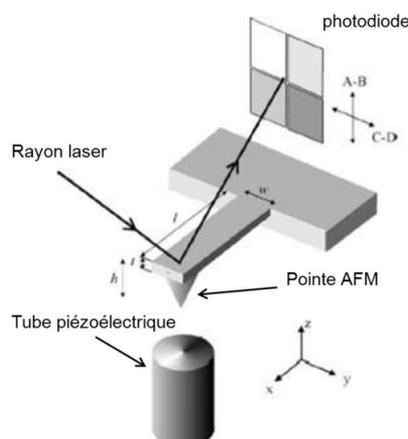


FIGURE 2.8 – Montage standard de microscopie à force atomique

sont analysées et la pointe « touche » donc la surface. L'analyse peut se faire à hauteur de pointe constante ou à force constante. A hauteur constante, la position de la pointe est maintenue constante, et on mesure alors la déflexion du cantilever pour analyser la surface. Ce mode permet des vitesses de scan élevées mais entraîne des risques d'endommagement de la pointe ou de la surface en cas de variations trop importantes de la rugosité de l'échantillon. A force constante, on maintient la force atomique entre la pointe et l'échantillon constante en ajustant la position de la pointe avec la topographie de l'échantillon à l'aide d'une boucle de retour. Ce mode permet de minimiser les risques d'endommagement mais nécessite une vitesse de scan beaucoup plus lente qu'à hauteur constante.

- Le mode « tapping » : ce mode consiste à faire osciller le cantilever près de sa fréquence de résonance. Loin de l'échantillon, le cantilever est assimilé à un oscillateur harmonique, mais lorsque l'on rapproche la pointe de l'échantillon à la limite de la zone de contact, les forces répulsives entre la pointe et la surface entraînent des variations de l'amplitude d'oscillation. Ces variations d'amplitude permettent de remonter à la topographie de la surface. En mode tapping, la pointe ne fait qu'effleurer la zone de contact de l'échantillon, on parle alors de contact intermittent et les risques d'endommagement de l'échantillon sont bien plus faibles qu'en mode contact. Il est ainsi possible d'effectuer des mesures sur des matériaux « souples » tels que les polymères ou les échantillons biologiques.

- Le mode « non contact » ou résonnant : le cantilever est ici éloigné de la zone de contact et mis en oscillation à sa fréquence de résonance avec une amplitude fixée. L'interaction entre la pointe et la surface modifie alors légèrement la fréquence d'oscillation, permettant une cartographie de la surface. Il est aussi possible d'effectuer cette mesure à fréquence constante, en mesurant les variations de l'amplitude d'os-

cillation du cantilever. Cette technique est non-destructive, mais est lente et offre moins de résolution que les modes « contact » et « tapping ».

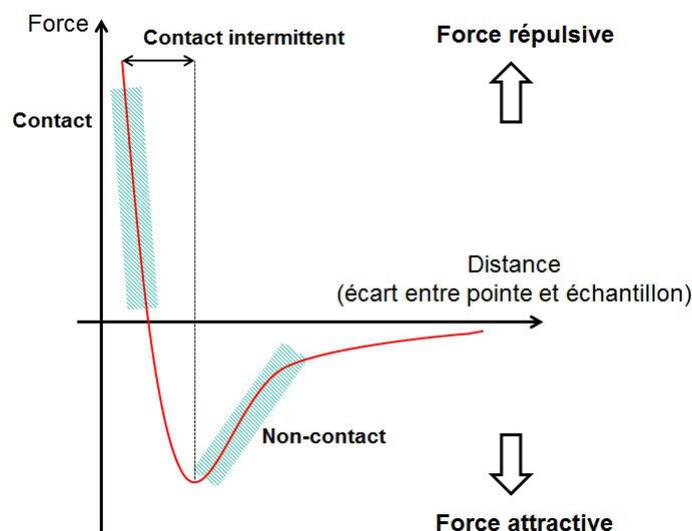


FIGURE 2.9 – Courbe d'interaction entre la pointe et l'échantillon pour un potentiel de type Lennard-Jones et principaux modes de l'AFM

La figure 2.9 détaille l'évolution du potentiel entre pointe et échantillon en fonction de leur écart, ainsi que la zone de prédominance de chacun des modes de mesure détaillés précédemment. De nombreux autres modes peuvent être adaptés à cette technique, en changeant notamment la nature de la pointe. Ils permettent la mesure de propriétés des matériaux telles que le potentiel de surface, le champ magnétique, les forces de frottement ou d'adhésion entre molécules.

Les mesures ont été réalisées principalement sur un équipement de type Bruker FastScan, en mode tapping (nécessaire pour les analyses sur résine). Cet équipement permet notamment l'analyse d'échantillons de grande taille avec des zones d'analyse allant jusqu'à  $100 \times 100 \mu m$ . Cette spécificité est particulièrement intéressante dans notre cas, où les structures étudiées ont de grandes dimensions allant jusqu'à plusieurs microns de rayon, pour une hauteur de l'ordre de la dizaine de nm.

### 2.2.2 Caractérisation physico-chimique

#### Spectroscopie de photoélectrons X : XPS

##### Principe de la technique

## 2.2. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

La spectroscopie de photoélectrons X, aussi appelée XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est une des techniques d'analyse de surface les plus répandues [47] [48]. En effet, elle permet d'analyser toutes les formes d'échantillons solides et de détecter et quantifier la majeure partie des éléments chimiques, aux exceptions notables de l'hélium et de l'hydrogène, sur une épaisseur de l'ordre de 10 nm. Par ailleurs, cette technique n'entraîne en général pas d'endommagement de l'échantillon étudié, bien que certains matériaux soient sensibles à la présence de rayons X.

Le principe de cette technique est basé sur l'éjection d'électrons de cœur d'atomes d'un échantillon après bombardement par des rayons X par effet photoélectrique. La mesure de l'énergie cinétique de ces photoélectrons va permettre de remonter à l'énergie de liaison, puis à la nature chimique du matériau.

En entrant en contact avec la surface de l'échantillon, les photons X vont alors transférer leur énergie. Une partie de cette énergie ( $E_L$ ) va permettre de rompre la liaison entre l'électron et l'atome. Une seconde partie, notée  $q\Phi_{ech}$  correspond au travail de sortie de l'échantillon c'est à dire à la différence entre les niveaux du vide (énergie à laquelle les photons extraits ont une énergie cinétique nulle) et de Fermi du matériau. Le reste de cette énergie est transmise en énergie cinétique ( $E_C$ ) au photoélectron, selon le principe de conservation de l'énergie. Ce principe est illustré sur la figure 2.10, et permet d'obtenir la relation 2.1 :

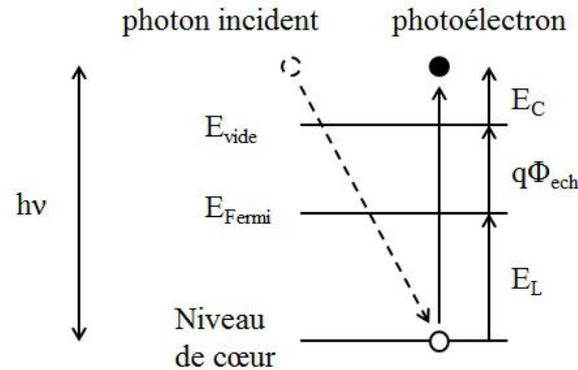


FIGURE 2.10 – Représentation schématique du phénomène d'émission de photoélectron et de conservation de l'énergie par effet photoélectrique.

$$E_{photon} = h\nu = E_L + E_C + q\Phi_{ech} \quad (2.1)$$

où  $h$  correspond à la constante de Planck et  $\nu$  à la fréquence du photon incident.

En connaissant l'énergie du photon incident et en mesurant l'énergie cinétique du photoélectron, on peut remonter à l'énergie de liaison du niveau de cœur de l'atome considéré, que l'on peut donc identifier chimiquement.

### Caractérisation de l'environnement chimique

En plus de la nature des atomes étudiés, caractérisée par l'énergie de liaison, il est aussi possible de déterminer les liaisons chimiques autour de cet atome. En effet, l'environnement chimique modifie légèrement la valeur de l'énergie de liaison d'un élément, donnant une valeur différente de celle de l'atome isolé. On parle alors de déplacement chimique.

Ce déplacement dépend à la fois des propriétés de l'état initial de l'atome (polarité des liaisons chimiques notamment) et de l'état final post-photoémission, avec la réaction de l'environnement de l'atome à la création d'un trou. Il est illustré par la relation 2.2 :

$$\Delta E_L = \varepsilon_{HF} + \Delta E_{relaxation} \quad (2.2)$$

où le terme  $\varepsilon_{HF}$  prend en compte l'état initial et  $\Delta E_{relaxation}$  l'état final.

A quelques exceptions près (celles des oxydes d'argent, de plomb ou de cuivre notamment) les déplacements chimiques peuvent être modélisés en prenant en compte uniquement l'atome à l'état initial. On considère alors les déplacements électroniques dus à la formation de liaisons chimiques, qui dépendent des électronégativités des atomes en jeu.

Ainsi, lorsqu'une liaison s'établit entre deux atomes A et B d'électronégativités différentes  $\chi_A > \chi_B$ , les électrons de valence de l'atome B vont être attirés par l'atome A. La diminution du nombre d'électrons autour de B va entraîner une baisse de la répulsion entre électrons et ainsi une contraction du nuage électronique, augmentant de fait l'énergie de liaison des électrons de cœur. On peut donc caractériser par XPS l'oxydation d'un élément, avec une augmentation de l'énergie de liaison en fonction du degré d'oxydation de cet élément.

On obtient alors pour chaque élément un spectre XPS qu'il est possible de déconvoluer en différents pics, chaque pic étant caractéristique d'une liaison particulière de cet élément avec un autre atome, comme illustré sur la figure 2.11 avec un exemple de spectre XPS de l'orbitale C1s du carbone. On y distingue notamment pour cet exemple les liaisons C-C (284,8 eV), C-O (286,3 eV) et C=O (288,8 eV).

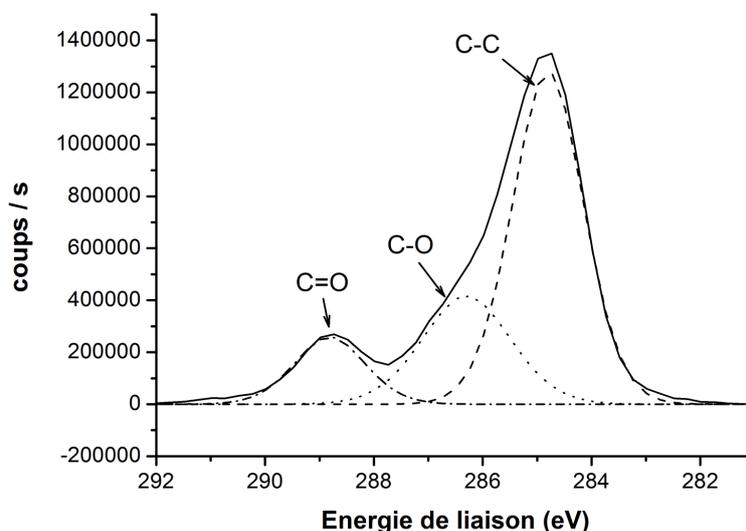


FIGURE 2.11 – Déconvolution des différents pics du spectre XPS du carbone C1s résiduel sur une couche de TiN

Un autre phénomène à prendre en compte lors de l'analyse de matériaux par XPS est l'effet de charge. Cet effet provient de l'éjection de photoélectrons après irradiation par rayons X, qui laisse sur des matériaux isolants des charges positives. Cette charge positive de surface ralentit les électrons photoémis et de ce fait augmente la valeur de l'énergie de liaison (équation 2.1). Pour de faibles variations d'énergie de liaison, on peut corriger cet effet en se basant sur des raies d'énergies connues, comme la liaison C-C du pic C1s à 284,8 eV [49]. Dans le cas de variations plus importantes, l'utilisation de dispositifs de neutralisation des charges tels que le «flood gun» s'avère nécessaire.

### Analyse quantitative de la composition élémentaire

La position en énergie des pics XPS permet de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans le matériau. L'aire de chaque pic est proportionnelle au nombre d'atomes, et renseigne donc sur la proportion de chaque élément présent dans la zone sondée. Cette surface est dépendante de paramètres que sont la section efficace de photo-ionisation et la distance parcourue par les photoélectrons.

La section efficace de photo-ionisation, notée  $\sigma$ , correspond à la probabilité d'ionisation d'une orbitale par irradiation. Ce paramètre dépend de la nature de l'élément, de l'orbitale considérée et de l'énergie du photon incident. Les sections efficaces des

## CHAPITRE 2. ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS

---

éléments chimiques pour les raies  $K_\alpha$  de l'aluminium (1486,6 eV) et du magnésium (1253,6 eV) ont été calculées par Scofield [50]. Les facteurs de sensibilité relative de Scofield ainsi calculés permettent de corriger l'intensité du signal pour chaque pic, ce qui, ramené au nombre d'éléments détectés, permet d'établir la proportion de chaque élément dans l'échantillon.

Un autre paramètre important pour l'analyse quantitative d'un échantillon est la profondeur d'analyse. Cette profondeur est déterminée par la valeur du libre parcours moyen ( $\lambda$ ) des photoélectrons dans le matériau, soit la distance parcourue par cette particule entre deux collisions inélastiques. Le parcours de l'électron photoémis dans le matériau jusqu'à l'analyseur est illustré dans la figure 2.12.

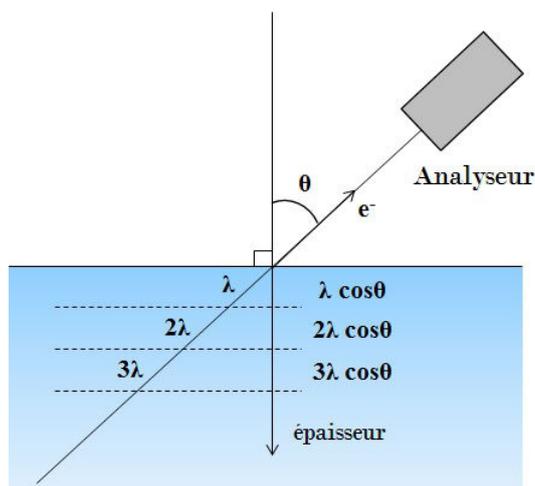


FIGURE 2.12 – Trajet d'un photoélectron provenant des 3 premières couches d'épaisseur  $\lambda \cos\theta$  jusqu'à l'analyseur

Si l'on considère  $\theta$  l'angle de collection entre le détecteur et la normale à l'échantillon, alors on peut expliciter l'intensité collectée pour une couche d'épaisseur  $z$  par la relation 2.3 :

$$I = I_\infty \left(1 - \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cos\theta}\right)\right) \quad (2.3)$$

De cette relation, on en déduit que 63,2 % du signal est collecté pour une couche d'épaisseur  $\lambda \cos\theta$ , et que pour une couche d'épaisseur  $3\lambda \cos\theta$ , 95 % du signal est récupéré. La contribution des couches atomiques inférieures à cette épaisseur est donc négligeable, d'où l'importance cruciale de la valeur du libre parcours moyen pour

la détermination de la profondeur analysée. Cette valeur dépend à la fois de l'énergie du photoélectron et de la nature du matériau traversé (composition chimique et densité).

On voit que la profondeur d'analyse dépend de  $\lambda$ , mais aussi de la valeur de l'angle de collection  $\theta$  : plus cet angle est élevé, moins la profondeur analysée est importante. Il est alors possible en variant la position angulaire du détecteur de sonder la composition d'un échantillon sur une profondeur donnée. On parle alors d'XPS résolu en angle ou AR-XPS (Angle Resolved XPS). La profondeur d'analyse maximale d'un XPS étant comprise entre 5 et 10 nm, il est donc nécessaire pour étudier des couches enterrées de procéder à une abrasion préalable de l'échantillon.

### Instrumentation

La génération de rayons X se fait par bombardement d'une cible métallique par des électrons à haute énergie. Deux processus distincts se produisent alors :

- L'ionisation d'un niveau de cœur d'un atome de la cible, provoquant une migration d'un électron d'une orbitale supérieure vers la lacune et l'émission d'un photon X.
- Le ralentissement des électrons au voisinage des noyaux des atomes de la cible, qui engendre un rayonnement de freinage.

Il est donc nécessaire d'utiliser comme source de rayons X une raie d'émission particulièrement intense pour minimiser l'importance du fond continu dû au rayonnement de freinage. La source de rayons X la plus couramment utilisée est la raie d'émission  $K_{\alpha}$  de l'aluminium, d'une intensité de 1486,6 eV.

Afin d'améliorer les performances de l'appareil, un monochromateur est appliqué à la source de rayons X. Ce dispositif permet d'obtenir un faisceau monochromatique, et ainsi d'éliminer les sources d'interférences en ne gardant qu'une seule composante à la raie  $K_{\alpha}$ . On a ainsi une augmentation de la résolution du spectre XPS.

La majeure partie des mesures XPS réalisées lors de cette étude l'ont été sur un appareil de type Revera VeraFlex II, avec un angle de collection fixe et normal à la surface analysée, équipé d'une source aluminium monochromatique. La surface analysée par point de mesure est de  $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ .

### Spectrométrie de fluorescence X : XRF

La spectrométrie de fluorescence X ou XRF (X-Ray Fluorescence spectrometry) est elle aussi basée sur l'utilisation de rayons X pour sonder un échantillon. A la

## CHAPITRE 2. ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS

---

différence de l'XPS, cette technique se base sur le phénomène d'émission secondaire de rayons X, ou fluorescence X. Ce phénomène, détaillé sur la figure 2.13, se produit lorsqu'un atome subit une ionisation sous l'effet du bombardement de rayons X, dits primaires. L'éjection d'un photoélectron situé sur une orbitale de cœur entraîne la formation d'une lacune. L'atome est alors dans un état d'énergie instable, et un électron situé sur une orbitale d'énergie supérieure va être alors transféré vers la lacune afin de retrouver la configuration stable d'origine. Cette transition ne peut se produire que par l'émission d'un photon X dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre les deux orbitales.

L'écart d'énergie entre deux orbitales étant caractéristique d'un atome, il est ainsi possible en mesurant l'énergie du photon émis de revenir à la composition atomique du matériau étudié. Sur le spectre obtenu, les énergies des pics renseignent sur la nature des atomes présents dans l'échantillon, tandis que l'intensité de ces pics permet de déterminer leur quantité.

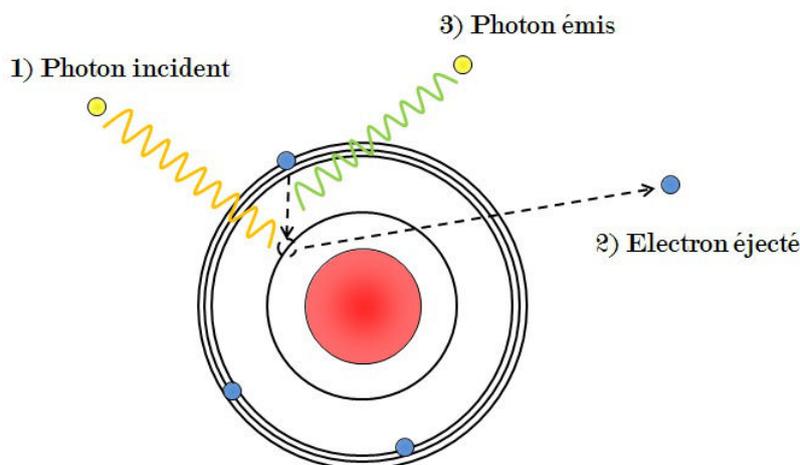


FIGURE 2.13 – Représentation schématique de l'émission de photons par fluorescence X

Des effets « parasites » peuvent être observés, perturbant l'analyse. Ainsi pour atteindre une position située en profondeur d'un échantillon, on va observer une absorption du rayonnement X et du rayonnement de fluorescence par la couche située au-dessus. Cet effet d'absorption limite notamment l'analyse en profondeur d'échantillons. Un autre effet observé est celui de renforcement : l'envoi d'un rayonnement X sur un atome peut provoquer le phénomène de fluorescence X et donc l'émission d'un photon X. Ce photon X va dans certains cas à son tour rentrer en contact avec un atome de la matrice et provoquer une fluorescence X dite secondaire, non-décorrélable de la fluorescence primaire. Ces effets modifient les rapports apparents

des concentrations des éléments, et il est nécessaire de les corriger afin d'obtenir une analyse quantitative fiable.

Il est par ailleurs possible de corrélérer la composition atomique d'une couche fine avec son épaisseur, mesurée préalablement par une autre technique telle que l'ellipsométrie ou la réflectométrie de rayons X. Après cet étalonnage, on peut alors déterminer par XRF l'épaisseur de films de même nature. La profondeur analysée varie en fonction du matériau et peut atteindre plusieurs microns.

L'analyse du signal peut se faire à l'aide de deux types de spectromètres : à dispersion de longueur d'onde ou à dispersion d'énergie. Pour la dispersion d'énergie, tout le signal est collecté par le détecteur, qui sépare ensuite les composantes de ce rayonnement dues à chaque élément. Ce montage permet une mesure rapide, de par l'analyse simultanée de tous les éléments. Dans le cas des spectromètres à dispersion de longueur d'onde, le signal venant de l'échantillon est orienté vers un cristal et diffracté, chaque énergie ayant une direction différente. Ce dernier type de détecteur offre une bien meilleure résolution que celui à dispersion d'énergie.

L'équipement utilisé pour ces études est de type Rigaku WX300, avec un détecteur à dispersion de longueur d'onde.

### **Réflectométrie de rayons X : XRR**

La réflectométrie de rayons X ou XRR (X-Ray Reflectometry) est une technique d'analyse de couches minces permettant d'en déterminer l'épaisseur, la densité et la rugosité d'interface.

Cette technique consiste à envoyer sur un échantillon des rayons X monochromatiques avec une incidence rasante, et à mesurer l'intensité du faisceau réfléchi. Les rayons sont envoyés à des incidences autour de l'angle critique  $\theta_C$ , en-dessous duquel la réflexion est totale.

La densité électronique étant directement reliée à la réflexion du faisceau sur l'échantillon (en surface ou aux interfaces entre couches), celle-ci peut alors être déterminée à partir de la mesure de l'angle critique.

Les mesures d'épaisseur et de rugosité sont basées sur le phénomène d'apparition de franges d'interférence (franges de Kiessig) à des angles supérieurs à  $\theta_C$ , pour lesquelles les rayons X pénètrent dans l'échantillon. La formation de ces franges vient du fait que les rayons X sont réfléchis à la fois aux interfaces supérieure et inférieure de la couche étudiée. On peut ainsi calculer l'épaisseur de couche à partir de la période entre les différentes franges. La rugosité d'interface entraîne quant à

elle une dispersion du faisceau, donnant lieu à une diminution de l'intensité réfléchie par rapport à une surface non rugueuse. On peut ainsi remonter à une valeur de rugosité en calculant le facteur d'atténuation du coefficient de réflexion.

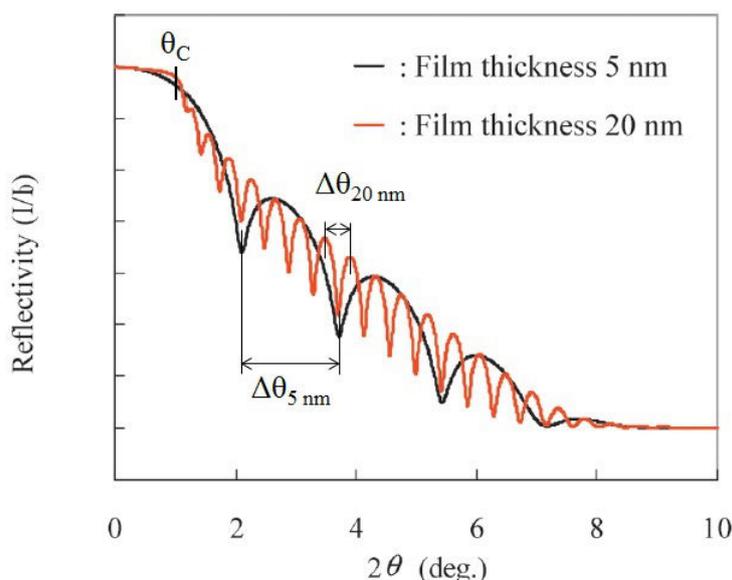


FIGURE 2.14 – Réflectivité de couches d'Au de différentes épaisseurs sur substrat Si [51]

La précision obtenue pour la détermination de l'épaisseur de couches en XRR peut être inférieure à 1 Å, ce qui rend cette technique très adaptée pour les mesures en elles-mêmes, mais aussi pour la calibration d'autres instruments de mesure d'épaisseur de couche tels que l'XRF ou l'ellipsomètre. L'équipement utilisé lors de ces études est de type Jordan Valley JV7300HR.

### Spectrométrie de masse à temps de vol des ions secondaires (ToF-SIMS)

La spectrométrie de masse à ionisation secondaire ou SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) est une technique d'analyse de la composition chimique de surfaces [52]. L'application d'un faisceau primaire d'ions lourds (typiquement  $Bi^+$  ou  $Ga^+$ , avec une énergie de plusieurs keV) sur un échantillon entraîne sa pulvérisation et l'éjection de particules dont certaines, chargées, sont appelées ions secondaires. L'analyse de ces ions secondaires par spectrométrie de masse permet de déterminer la composition chimique de la surface étudiée.

Il existe trois principaux types d'analyseurs permettant l'identification et le comptage des ions secondaires. Les spectromètres utilisés sont alors basés sur l'uti-

lisation d'un champ magnétique pour obtenir le rapport masse / charge de chaque ion (dispositifs à triple focalisation et à quadripôle) ou sur la mesure du temps de vol de chaque ion.

Dans le cas d'un analyseur à temps de vol, on parle de ToF (Time of Flight) SIMS. Avec ce type d'analyseur, les ions secondaires sont accélérés par application d'une différence de potentiel  $V$  entre l'échantillon et une grille d'extraction avant l'entrée dans le détecteur. L'énergie cinétique conférée à chaque particule est alors égale à son énergie potentielle, et on a donc la relation

$$\frac{1}{2}m \cdot v^2 = q \cdot V \quad (2.4)$$

où  $m$ ,  $v$  et  $q$  représentent respectivement la masse, la vitesse et la charge de la particule. Pour un potentiel donné, les particules de même masse ont donc la même énergie cinétique, qui est d'autant plus importante que leur masse est faible. Le champ électrique entre la grille d'extraction et le détecteur étant nul, la vitesse des particules est constante. Le « temps de vol » ( $t$ ) nécessaire pour parcourir la distance jusqu'au détecteur ( $L$ ) dépend alors du rapport masse / charge de chaque ion. On obtient alors la relation 2.5 :

$$\frac{m}{q} = \frac{2 \cdot V \cdot t^2}{L^2} \quad (2.5)$$

On obtient donc un spectre de masse pour la surface étudiée en enregistrant les temps d'arrivée des différents ions sur le détecteur.

Il est possible d'obtenir une analyse chimique en profondeur en abrasant l'échantillon entre deux étapes d'acquisition (bombardement + analyse). Cette abrasion de l'échantillon se fait à l'aide d'un second faisceau d'ions de faible énergie (typiquement  $O_2^-$  ou  $Cs^+$ ). On obtient alors une image en 3 dimensions de l'échantillon dont il est possible d'extraire des profils en profondeur comme illustré sur la figure 2.15.

Les analyses réalisées l'ont été sur un équipement de type Ion-TOF *TOF.SIMS*<sup>5</sup>. L'abrasion des échantillons s'est faite à partir d'ions  $Cs^+$ , et l'analyse avec des ions  $Bi^+$ . Les conditions d'acquisition sont présentées en détails en partie 5.2.2.

L'analyse de matériaux organiques tels que les polymères se révèle plus difficile que celles des matériaux plus denses, à cause du fort endommagement créé par les faisceaux d'ions lors de l'analyse et du faible taux d'émission d'ions secondaires. Pour remédier à ce problème, de nouveaux types de canons ne projetant plus des ions primaires monoatomiques mais des clusters d'ions polyatomiques ont été développés. Dans ce cas, ce sont des groupements pouvant atteindre plusieurs milliers

## CHAPITRE 2. ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS

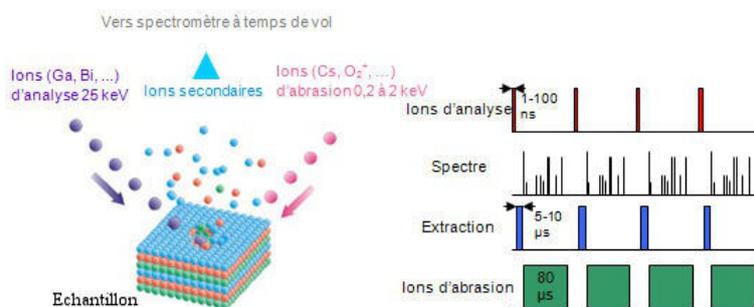


FIGURE 2.15 – Schéma de principe de la spectrométrie ToF-SIMS, montrant l’alternance entre étapes de bombardement et d’analyse de l’échantillon [53].

d’ions qui sont projetés. Lors du contact avec la surface, le cluster se désintègre et l’énergie de chaque ion en résultant n’est égale qu’à une fraction de l’énergie initiale. Les ions pénètrent donc moins profondément dans le matériau et provoquent un endommagement beaucoup plus faible qu’avec des ions monoatomiques. Le rendement de pulvérisation est lui aussi augmenté, en raison du grand nombre d’ions rentrant en contact avec la surface simultanément.

La figure 2.16 montre le principe de fonctionnement d’un canon à clusters d’ions en phase gazeuse ou GCIB (Gas Cluster Ion Beam) [54] des atomes individuels sont introduits à forte pression dans une chambre sous vide par un injecteur étroit. Les atomes subissent alors une détente adiabatique, refroidissent et forment des amas en se condensant. Ces clusters sont ensuite filtrés des atomes individuels restants et dirigés vers une chambre sous vide où ils sont ionisés par un faisceau d’électrons. Ces clusters ionisés sont par la suite accélérés et orientés vers la cible.

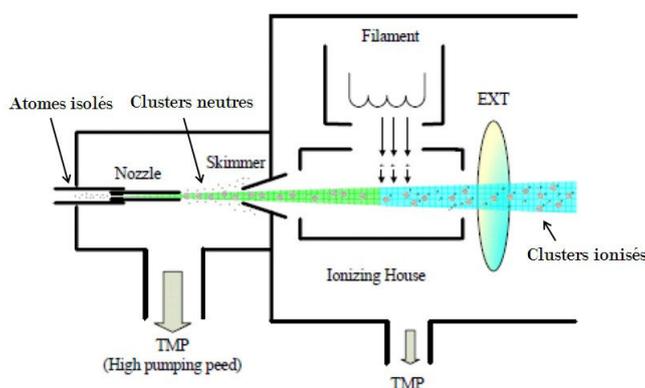


FIGURE 2.16 – Dispositif de production de clusters atomiques ionisés dans canon de type GCIB [55].

Cet équipement a été utilisé pour l'analyse des polymères lithographiques en ToF-SIMS, ainsi que pour effectuer une analyse XPS à haute résolution de l'interface TiN / résine.

### 2.2.3 Caractérisation de la diffusion de liquides dans un polymère

Il existe de nombreuses techniques pour analyser la pénétration d'espèces liquides dans un polymère. Ces méthodes peuvent impliquer l'analyse du gonflement des couches polymériques, la détection de marqueurs chimiques ou radioactifs, la résonance magnétique nucléaire (RMN), l'absorption UV . . . . Ces techniques présentent néanmoins l'inconvénient de ne pas permettre en général d'analyse en continu de la pénétration. C'est pourquoi le choix a été fait dans le cadre de cette étude d'utiliser la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en réflexion totale (ATR), qui permet avec l'adaptation d'une cellule liquide l'analyse de la diffusion des espèces chimiques en continu au cours du temps.

#### Principe de la spectroscopie infrarouge

En se plaçant dans l'approximation de Born-Oppenheimer, on considère que dans une molécule les mouvements des noyaux sont bien plus lents que ceux des électrons [56]. Il est alors possible de découpler les mouvements de chacune de ces particules, et donc leurs énergies respectives. L'énergie des noyaux peut elle-même être divisée entre une composante dite « vibrationnelle » d'interaction entre noyaux et une composante de rotation de la molécule. On peut alors exprimer l'énergie d'une molécule selon la formule suivante :

$$E_{totale} = E_{electrons} + E_{vibrationnelle} + E_{rotationnelle} \quad (2.6)$$

Les gammes d'énergie de chacun de ces termes sont très éloignées, et il est donc possible en appliquant au matériau un rayonnement d'une énergie donnée de sonder chacune de ces composantes individuellement.

Comme illustré sur la figure 2.17, l'utilisation d'un rayonnement infrarouge moyen (entre 400 et 4000  $cm^{-1}$ ) permet de sonder les niveaux d'énergie vibrationnels d'une molécule. Il existe en effet un certain nombre de modes de vibrations propres d'un réseau d'atome, selon que le mouvement des atomes par rapport à leur position d'équilibre se fasse dans le plan de la molécule ou en-dehors, et de manière symétrique ou antisymétrique. A chaque mode de vibration correspond une gamme spectrale.

## CHAPITRE 2. ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS

---

En assimilant les vibrations entre deux atomes d'une liaison chimique à un oscillateur harmonique, on peut établir la « constante de raideur » de cette liaison (notée  $f$ ) et ainsi déterminer sa force et les masses des atomes la constituant (respectivement  $m$  et  $m'$ ) à partir de l'équation 2.7 :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c_0} \sqrt{\frac{f(m+m')}{mm'}} \quad (2.7)$$

L'envoi d'un faisceau infrarouge sur une molécule va permettre de stimuler sa vibration moléculaire, ce qui va par la même provoquer une atténuation lumineuse à la fréquence de vibration de la liaison chimique. En analysant le faisceau transmis, on peut donc déterminer à quelles longueurs d'onde l'absorption a eu lieu, et remonter à l'énergie et à la nature des liaisons chimiques.

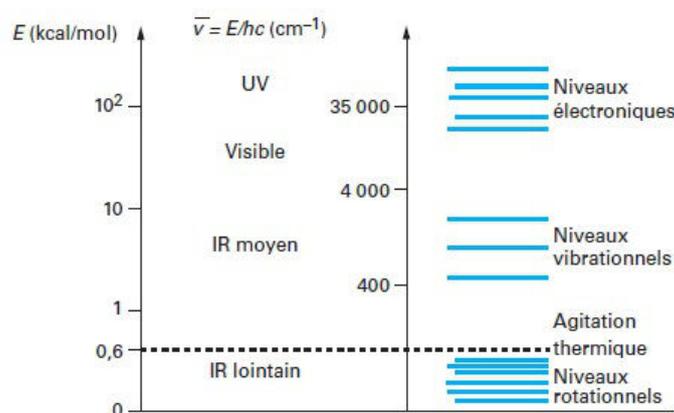


FIGURE 2.17 – Synthèse des niveaux énergétiques moléculaires sondés en fonction de la longueur d'onde des photons incidents [57]

### Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Historiquement, les premiers appareils développés furent les spectromètres à dispersion. Dans ce type d'appareillage, un prisme ou des réseaux permettent de séparer spatialement chaque fréquence émise à partir de la source d'infrarouge. Il est alors nécessaire de balayer successivement les différentes longueurs d'ondes en mesurant à chaque fois l'intensité au niveau du détecteur.

Les spectromètres à transformée de Fourier ou FTIR (pour Fourier Transform Infrared Spectroscopy) ont été développés plus récemment. Dans ce cas, on utilise un interféromètre de Michelson à la place de l'élément dispersif (cf. figure 2.18). En entrée de l'interféromètre, le signal est séparé en deux composantes d'égale amplitude, dont l'une est dirigée vers un miroir fixe et l'autre vers un miroir mobile situé perpendiculairement au premier miroir. Le mouvement du miroir mobile permet de moduler continuellement le trajet du faisceau qu'il réfléchit, tandis que le trajet du faisceau réfléchi par le miroir fixe est inchangé. Ces deux composantes sont ensuite recombinaées sur la lame séparatrice, mais la différence de distance entre le miroir mobile et la lame entraîne une différence de marche entre les deux faisceaux et l'apparition d'interférences qui bloquent ou transmettent périodiquement chaque longueur d'onde du spectre.

Le faisceau recombinaé ainsi formé traverse ensuite l'échantillon et son intensité est mesurée à l'aide d'un détecteur. L'ensemble des intensités enregistrées au cours du temps (et donc de la position du miroir mobile) forme un interférogramme qui donne des informations sur chaque longueur d'onde du spectre infrarouge de la source. Cet interférogramme ne peut néanmoins pas être directement exploité, et il est nécessaire d'utiliser une transformée de Fourier afin de séparer chaque bande spectrale élémentaire et d'obtenir l'amplitude du signal associée.

Ce type de spectromètre offre de nombreux avantages par rapport au spectromètre dispersif. Tout d'abord, le fait de pouvoir mesurer toutes les fréquences simultanément diminue considérablement la durée de mesure. Par ailleurs, il est possible d'obtenir une bien meilleure résolution spectrale, et d'établir un étalonnage en fréquence très précis et d'une grande stabilité. Ainsi le fort gain de vitesse d'acquisition permet d'enchaîner de nombreuses mesures et donc de réaliser des études cinétiques.

### Mesure en réflexion totale atténuée

Les configurations optiques les plus répandues telles que la transmission et la réflexion à différents angles d'incidence ne sont pas adaptées à l'analyse de couches très minces, d'où le développement d'une configuration en réflexion totale atténuée ou ATR (Attenuated Total Reflection), illustrée sur la figure 2.19(a).

Cette technique consiste à porter au contact de la surface de l'échantillon un prisme d'indice de réfraction élevé, supérieur à celui de l'échantillon et à envoyer sur cette surface un faisceau infrarouge à une incidence supérieure à l'angle critique entre les deux matériaux. La réflexion se fait alors de manière totale et entraîne la formation d'une onde dite « évanescente » dans l'échantillon, dont l'intensité décroît de manière exponentielle avec la profondeur. Cette onde excite la vibration des liaisons chimiques de surface de l'échantillon et atténue l'intensité du signal.

## CHAPITRE 2. ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS

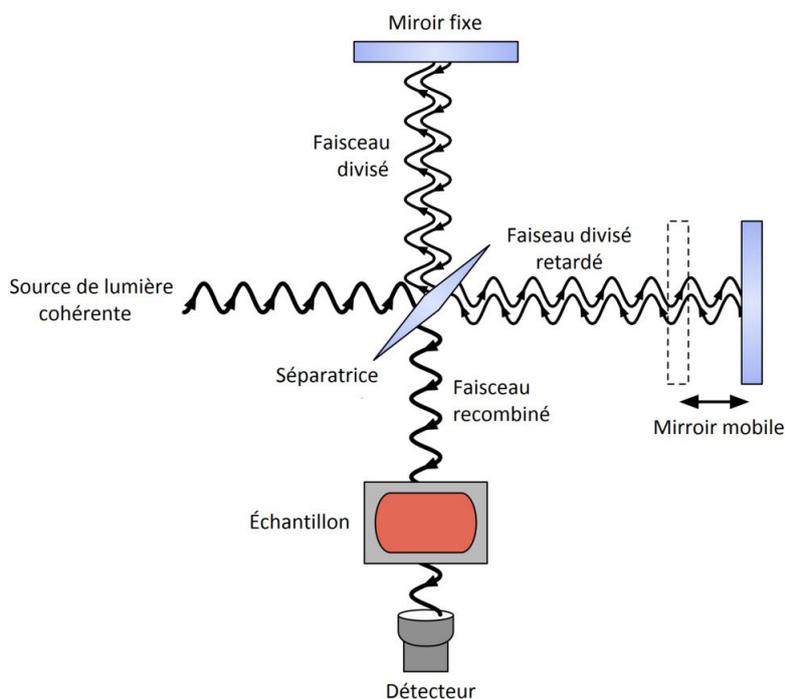
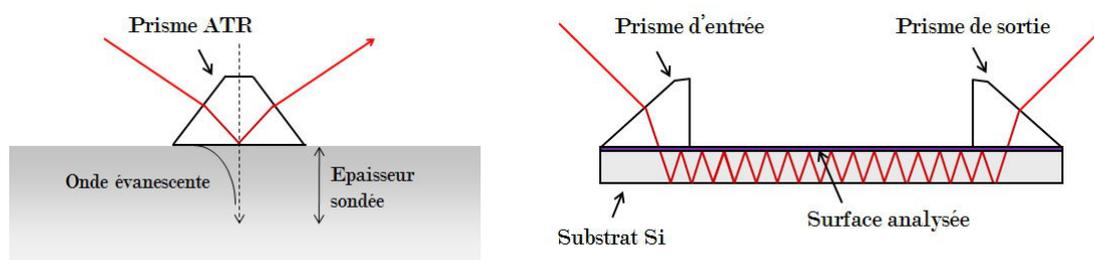


FIGURE 2.18 – Principe de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

En mesurant l'intensité du signal réfléchi, on obtient donc des informations sur la composition chimique de cette surface.



(a) Schéma d'un dispositif ATR "classique"

(b) Principe de la configuration MIR

FIGURE 2.19 – Schémas de principe des dispositifs de mesure infrarouge en réflexion totale atténuée "classique" et à réflexions internes multiples

En pratique, et afin d'amplifier l'absorption du signal par la surface de l'échantillon, on utilise des prismes permettant des réflexions multiples du signal.

## 2.2. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

---

C'est à partir de ce principe de réflexion totale atténuée qu'a été élaboré au CEA-Leti le montage de réflexions internes multiple ou MIR [58]. Ce montage nécessite l'utilisation de substrats polis double face fortement résistifs, typiquement des plaques de silicium. Le principe de ce montage est détaillé sur la figure 2.19(b). Un faisceau lumineux est envoyé par l'intermédiaire d'un prisme d'entrée dans le substrat de silicium à un angle donné. Ce faisceau subit une réflexion totale sur la tranche de la plaque de Si, puis est réfléchi un grand nombre de fois dans le substrat jusqu'à un prisme de sortie. Dans ce cas, le substrat constitue le cristal ATR. Ce dispositif, de par le nombre élevé de réflexions à travers la plaque, offre donc une grande sensibilité.

L'adaptation de cette configuration optique à la mesure de la diffusion de liquides dans des couches polymériques a été réalisée lors de ces travaux de thèse. Le principe du montage ainsi réalisé est de couler la couche dans laquelle on veut étudier la diffusion sur le substrat de silicium, puis de la mettre en contact avec un liquide. En pénétrant, le liquide vient alors au contact de la zone sondée par l'onde évanescente, et sa progression est suivie par l'augmentation de l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques de cette espèce.

La base théorique de cette mesure, ainsi que les détails de réalisation du montage sont explicités dans le chapitre 5.

## CHAPITRE 2. ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS

---

# Chapitre 3

## Problématique de l'adhérence des résines sur TiN lors d'étapes de gravure humide

### 3.1 Etude phénoménologique

Comme mentionné dans le chapitre 1, la perte d'adhérence de motifs de résine lors de gravures humides se traduit par deux phénomènes, illustrés sur la figure 3.1

- l'arrachage de motifs par attaque directe de l'interface résine / matériau par les bords des structures
- L'apparition de marques dans les zones non exposées

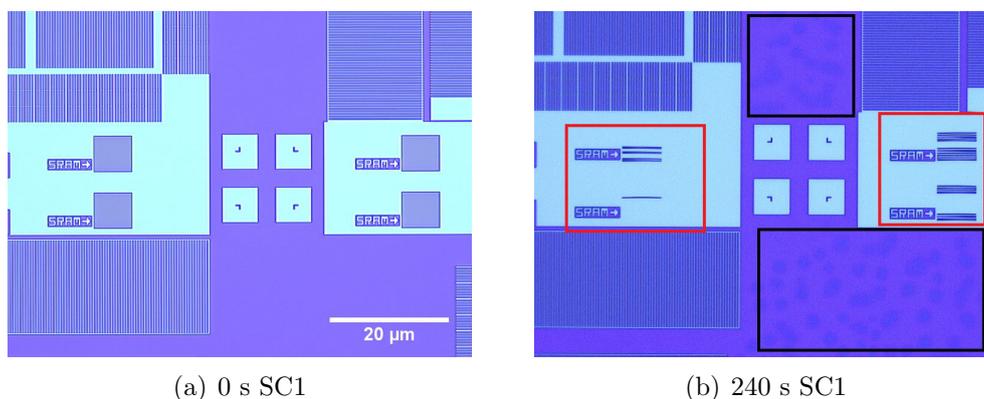


FIGURE 3.1 – Motifs de référence pre (a) et post (b) gravure humide SC1 de 240 s. Endommagement par arrachage des motifs (zones rouges) et apparition de marques dans les parties non exposées (zones noires).

Cette partie traite de la caractérisation de ces phénomènes lors de la définition de la grille métallique par gravure du TiN par solution SC1 en présence de motifs de résine.

### 3.1.1 Décollement des motifs de résine : lift-off

#### Impact sur les motifs

Le phénomène le plus visible concernant la perte d'adhérence de motifs de résines lors de gravures humides est celui d'arrachage des motifs, ou lift-off. Ce phénomène consiste en l'arrachage d'une partie ou de la totalité de motifs de résine lors de la gravure humide. Les observations effectuées en microscopie optique montrent que le lift-off apparaît en premier sur des motifs de petite taille, la plus grande dimension n'excédant pas quelques  $\mu m$ .

L'évolution du lift-off au cours du temps est marquée par un décolllement en premier lieu des motifs de petite taille, se répandant aux motifs de plus grande surface au cours de la gravure humide. Les cas extrêmes de lift-off, pour lesquels la majeure partie des motifs a subi un décolllement, sont directement visibles à l'œil nu comme illustré sur la figure 3.2. Dans ces cas, la majeure partie des structures a été arrachée et ne restent sur la plaque que certains motifs de très grande taille.

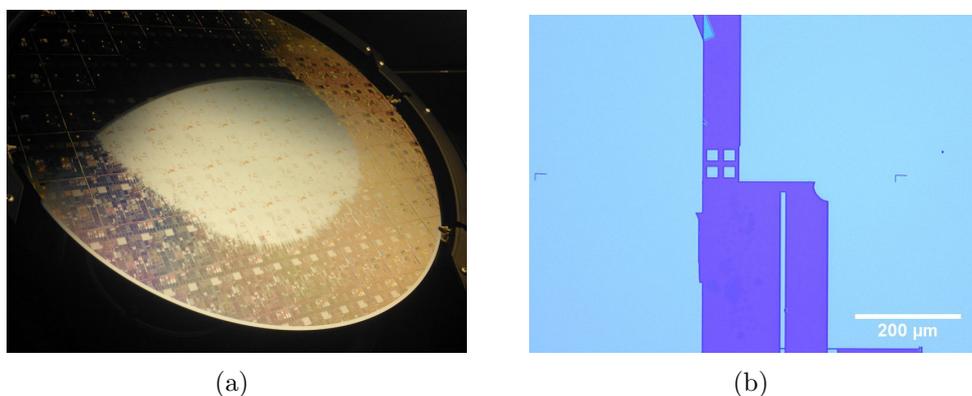


FIGURE 3.2 – Observations macroscopique (a) et microscopique (b) d'une plaque 300 mm avec motifs de résine sur TiN après traitement prolongé de SC1 et décolllement massif.

#### Répartition sur la plaque

Le décolllement des motifs ne se fait pas de manière uniforme en tout point de la plaque. Ainsi, un effet bord / centre est observé, avec un décolllement de motifs bien plus marqué en centre de plaque, l'endommagement diminuant du centre vers

le bord comme illustré sur la figure 3.3.

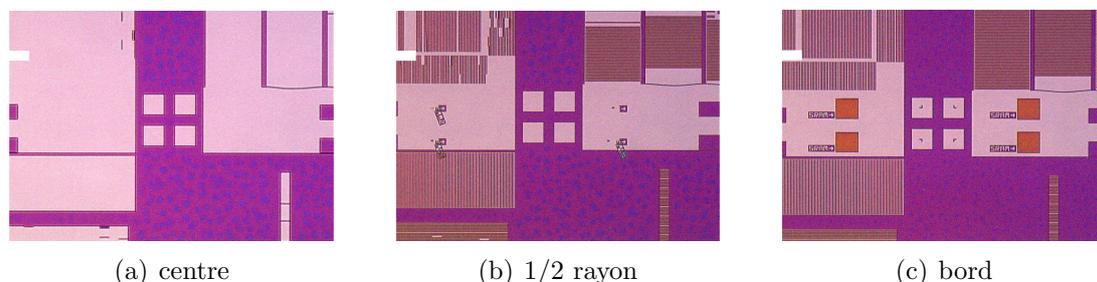


FIGURE 3.3 – Répartition spatiale de la dégradation des motifs de résine sur TiN après gravure chimique SC1 en fonction de la position sur un même rayon de la plaque.

Cet effet bord / centre est observé dès les premiers signes de dégradation, et persiste tout au long de la gravure humide. Ainsi, même dans le cas de décollement « massif » tel qu’observé dans la figure 3.2, l’endommagement reste limité en bord de plaquette.

### 3.1.2 Modifications morphologiques dans les motifs de résine

Avec l’augmentation de la surface des motifs, on observe par ailleurs l’apparition de « marques » sur les motifs de résine, visibles en microscopie optique et illustrées sur la figure 3.1. Ce phénomène apparaît préalablement à l’arrachage des premiers motifs de résine.

Ces taches circulaires sont d’un diamètre moyen compris entre 1 et 10  $\mu m$ . La surface qu’elles recouvrent augmente avec la durée du traitement chimique, comme évoqué dans le tableau 3.1.

Temps de traitement SC1 (s)	210	240	270
Surface recouverte (%)	19,4	22,1	27,2

TABLEAU 3.1 – Portion d’aire recouverte par les taches dans la résine en fonction de la durée de traitement SC1.

Ce phénomène montre des similarités avec celui observé lors de la gravure HF du  $SiO_2$  en présence du même empilement dBARC / résine, entraînant là aussi le décollement des motifs. Dans ce cas, on observe en plus du décollement des motifs

### CHAPITRE 3. PROBLÉMATIQUE DE L'ADHÉRENCE DES RÉSINES SUR TIN LORS D'ÉTAPES DE GRAVURE HUMIDE

---

de petite taille l'apparition dans les zones recouvertes de résine de taches circulaires correspondant à la formation de cloques ou « blisters » à l'interface entre résine et  $SiO_2$ . Ces blisters entraînent un décollement localisé de la couche polymérique, observable par microscopie électronique à balayage en coupe transversale (figure 3.4).

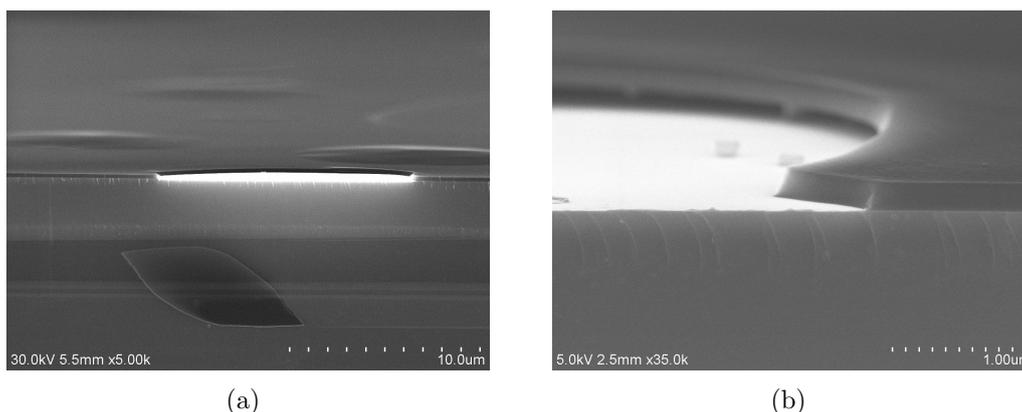


FIGURE 3.4 – Formation de "blisters" à l'interface  $SiO_2$  / résine (a), avec décollement de la couche de résine (b) (images MEB)

Ce décollement entraîne l'arrachage et le retournement de zones de résines situées au-dessus des blisters, comme illustré sur la figure 3.5. On parle aussi d'ouverture des blisters.

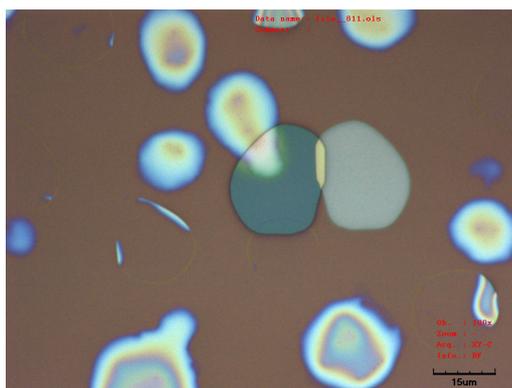
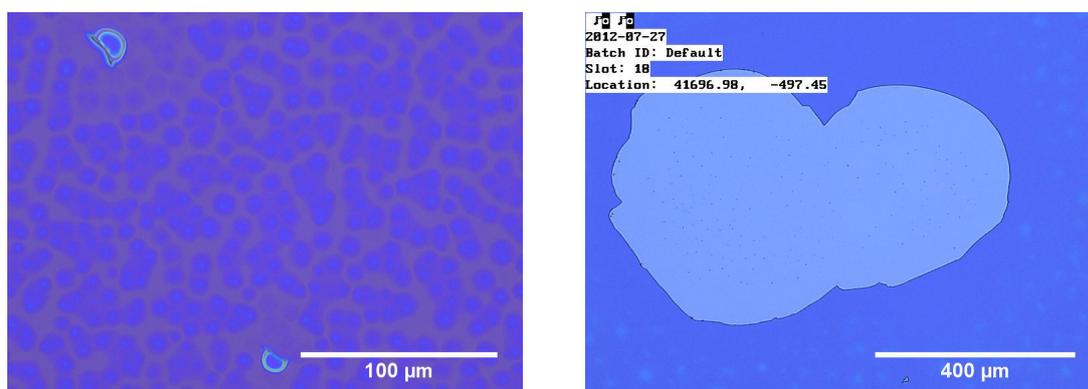


FIGURE 3.5 – Phénomène de retournement d'une zone de résine suite à l'ouverture d'un blister formé après traitement HF sur une résine non insolée sur substrat  $SiO_2$ .

Le cas de la gravure du TiN par SC1 diffère néanmoins de ce cas sur plusieurs points. On n'observe par exemple pas d'ouverture de la résine au niveau des marques circulaires, dont la superficie croît avec l'augmentation du temps de traitement SC1,

mais sans entraîner de décollement et retournement de la résine. Il en résulte que sur des plaques non exposées (sans motifs), la gravure chimique SC1 n'a jamais entraîné sur ce type de surface de décollement massif. Des marques de décollement très localisées sont cependant parfois visibles dans le cas de traitements extrêmement longs (durée supérieure de plusieurs minutes au temps nécessaire à une gravure complète du film de TiN), comme illustré sur la figure 3.6.



(a) 270 s de traitement SC1. Apparition de taches et marques de décollement localisés.

(b) 150 s de traitement HF. Lift-off massif de la résine.

FIGURE 3.6 – Impact des gravures SC1 (a) et HF (b) sur une couche de dBARC + résine déposée sur TiN.

Il est ainsi nécessaire d'être en présence de motifs pour observer des phénomènes massifs de lift-off, laissant à penser que dans ce cas le décollement de résine est principalement influencé par la rupture des liaisons interfaciales au niveau des bords des motifs. On note par ailleurs pour des résines déposées sur le même matériau des différences notables de comportement lors de la gravure humide si des solutions de gravure différentes sont utilisées. La figure 3.6 représente la dégradation engendrée sur une résine déposée sur TiN par des gravures SC1 (figure 3.6(a)) et HF (figure 3.6(b)). Dans le cas de la gravure HF, on observe assez rapidement le décollement de portions entières de résine, suivant l'apparition de taches circulaires, alors que pour le SC1 ces deux phénomènes sont décorrélés et l'arrachage massif n'apparaît pas.

La caractérisation de ce phénomène, avec la proposition d'un mécanisme de formation, est traitée en détails dans le chapitre 5.

#### 3.1.3 Impact du temps d'attente post métal

Afin de retirer la totalité de l'empilement métallique, il est nécessaire d'effectuer une gravure de 180 s avec la solution de SC1 utilisée dans cette étude. Dans des

### CHAPITRE 3. PROBLÉMATIQUE DE L'ADHÉRENCE DES RÉSINES SUR TIN LORS D'ÉTAPES DE GRAVURE HUMIDE

---

conditions de procédés standard, cette durée de traitement chimique provoque l'endommagement des motifs de résine avant le retrait complet de la couche métallique. Une solution industrielle à ce problème a été trouvée en imposant un temps d'attente d'un minimum de 18h entre l'étape de dépôt du TiN et l'étape de lithographie. En effet, il a été constaté que ce temps d'attente permet d'améliorer l'adhérence des motifs de résine et de garantir leur tenue lors de la durée de gravure nécessaire au retrait complet de la couche de TiN.

Cette amélioration de la tenue des motifs est illustrée par la figure 3.7, où sont comparés les effets d'une gravure chimique SC1 de 180 s sur des plaques ayant eu un temps d'attente inférieur à 4h (figure 3.7(a)) ou supérieur à 18h (figure 3.7(b)) entre les étapes de dépôt du métal et de lithographie. Alors que de nombreux motifs se sont décollés pour l'échantillon sans temps d'attente, les échantillons avec temps d'attente restent quant à eux en place et sans dommages apparents.

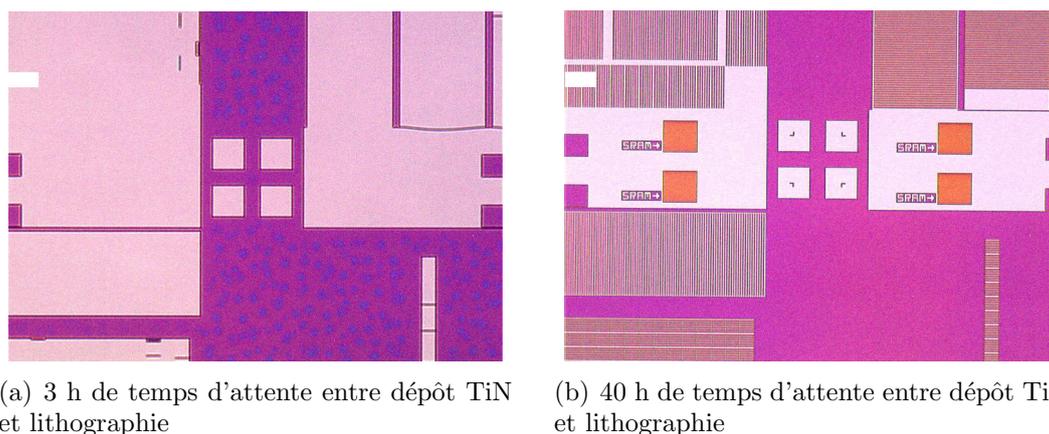


FIGURE 3.7 – Motifs de résine au centre de plaques ayant reçu un traitement chimique SC1 de 180 s avec un intervalle de (a) 3 h et (b) 40 h entre dépôt TiN et lithographie.

Cette solution, bien qu'apportant une réponse au problème d'adhérence des motifs de résine, présente cependant certains inconvénients. En effet, elle nécessite de suspendre pendant plusieurs heures la fabrication d'un lot de production, et donc d'allonger le temps nécessaire à la fabrication du produit. Si cette solution est adaptée à plusieurs autres étapes de production, ce temps de fabrication peut être d'autant plus rallongé et engendrer des coûts de production supérieurs. Par ailleurs, tout délai supplémentaire entre étapes augmente les risques de contamination due à l'atmosphère ambiante, pouvant affecter le dispositif.

Il est donc nécessaire de cerner l'origine de ce problème, et déterminer des so-

lutions alternatives permettant d'améliorer l'adhérence des résines sur TiN en s'affranchissant du temps d'attente post dépôt métallique.

### 3.1.4 Impact du temps d'attente entre lithographie et traitement chimique

Un autre facteur important au niveau des phénomènes de dégradation de résines lors de gravures humides est le temps d'attente entre la sortie de l'étape de lithographie et la gravure chimique. On constate en effet que plus le temps passé entre ces deux étapes est long, plus le traitement chimique nécessaire pour atteindre la dégradation des motifs (aussi bien au niveau du décollement que de l'apparition de « taches ») est court. Ce phénomène est illustré dans la figure 3.8, où une même durée de traitement a été appliquée sur des plaques ayant reçu des temps d'attente de respectivement 4 et 19 jours.

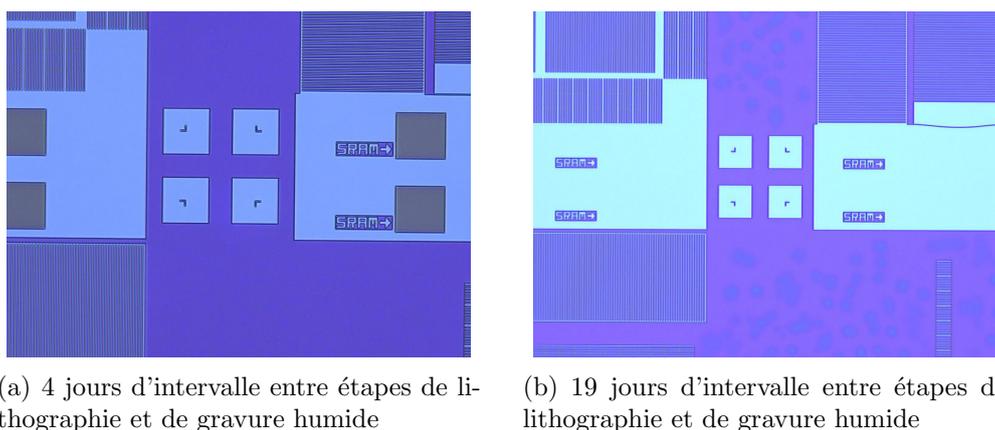


FIGURE 3.8 – Motifs de résine au centre de plaques ayant reçu un traitement chimique SC1 de 180 s avec un intervalle de (a) 4 jours et (b) 19 jours entre lithographie et gravure humide.

Ce phénomène est expliqué par la dégradation des polymères de lithographie au cours du temps, rendant d'autant plus facile la pénétration des chimies de gravure et le cassage des liaisons interfaciales avec le TiN. Des expériences présentant la pénétration plus rapide des espèces au travers de la résine sont notamment présentées dans le chapitre 5.

Néanmoins, de telles durées entre étapes ne sont pas observées dans les conditions industrielles, pour lesquelles les étapes de procédés s'enchaînent dans des temps restreints. Ainsi, et contrairement au temps d'attente nécessaire entre dépôt métal et lithographie pour obtenir une bonne adhérence des résines, la dégradation des

résines avec le temps n'est pas handicapante pour la production industrielle des dispositifs étudiés. Il est en revanche nécessaire pour les expériences en question de garantir des durées courtes entre dépôt et gravure humide pour ne pas être influencé par la dégradation des polymères.

### 3.1.5 Conclusions sur l'étude phénoménologique

Cette étude phénoménologique a donc mis en évidence deux phénomènes lors de la gravure prolongée du TiN en présence de résine par une solution de SC1 : le décollement des motifs de résine et l'apparition de marques dans les zones non insolées. Ces deux phénomènes apparaissent de manière relativement simultanée, bien que dans certains cas les premières marques apparaissent au niveau des blocs de résine sans décollement des motifs de résine dans les zones ouvertes.

Un facteur prépondérant pour la tenue à la gravure des motifs de résine est l'intervalle de temps entre étapes de dépôt du TiN et de lithographie. En effet, le fait d'imposer un intervalle minimal d'une durée de 18 h entre ces deux étapes permet d'obtenir une adhérence suffisante des motifs de résine durant le temps de gravure nécessaire au retrait complet du film métallique. En l'absence de ce temps d'attente des phénomènes de dégradation de l'adhérence sont observés.

La figure rappelle l'enchaînement des différentes étapes de procédé, ainsi que les différents paramètres considérés pour les études ultérieures. Le procédé « standard » inclut un temps d'attente de 18 h et un prétraitement HMDS des plaques.

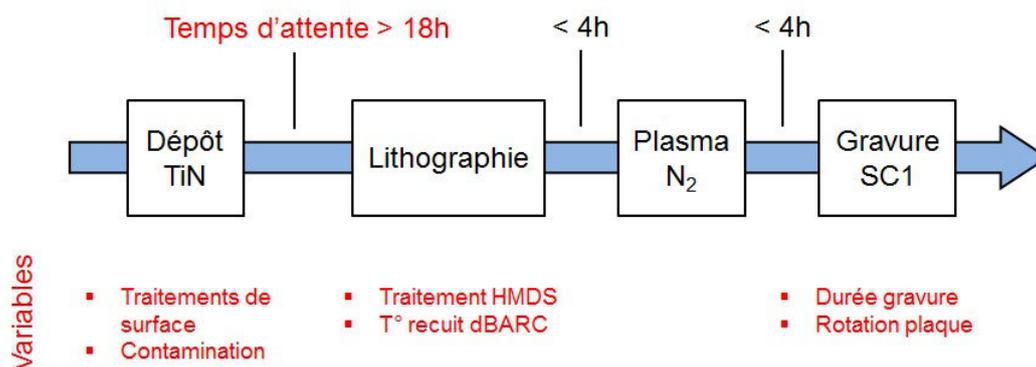


FIGURE 3.9 – Enchaînement d'étapes pour la définition de la grille métallique par gravure humide SC1 en présence de résines. En rouge les paramètres ayant été modifiés au cours des études menées.

La section suivante est donc dédiée à l'étude des différents paramètres physico-chimiques de cette couche de TiN, et de l'évolution de ces paramètres au cours des

### 3.1. ETUDE PHÉNOMÉNOLOGIQUE

---

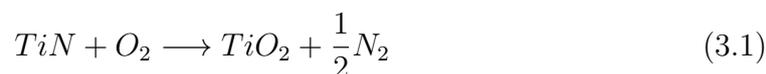
premières heures suivant le dépôt métallique, qui pourraient expliquer la meilleure adhérence constatée. On cherchera par ailleurs à déterminer si les différences dans l'intensité de la dégradation entre bord et centre de plaque sont liées à des différences dans la nature chimique du TIN.

## 3.2 Caractérisation de l'état de surface du TiN en fonction du temps d'attente post métal

Cette partie traite de la caractérisation physicochimique de l'évolution de l'état de surface du TiN durant les premières heures suivant son dépôt. On voit en effet que ce temps d'attente entre dépôt métallique et lithographie est un paramètre crucial concernant l'adhérence des résines photosensibles, et il est nécessaire de déterminer les paramètres liés ou non à ce phénomène.

### 3.2.1 Etude de l'état d'oxydation du TiN post dépôt

L'oxydation surfacique du TiN se fait selon la réaction 3.1 :



L'énergie libre de cette réaction à 298 K, calculée par Wittmer et al. [59] est égale à  $\Delta G = -138,7$  kcal/mol. Cette réaction est thermodynamiquement favorable et le TiN s'oxyde donc à température ambiante.

Il est donc intéressant d'étudier la cinétique de cette oxydation et de déterminer si celle-ci pourrait être à l'origine des différences de propriétés d'adhérence en fonction du temps d'attente post dépôt. La première hypothèse est que l'adhérence de l'empilement dBARC / résine serait supérieure sur  $TiO_2$  que sur TiN.

L'étude du phénomène d'oxydation est faite suivant deux techniques de caractérisation :

- La spectroscopie de photoélectron X (XPS) donne des informations sur la nature des liaisons chimiques en surface et leur quantification.
- La réflectométrie de rayons X permet de déterminer l'évolution de l'épaisseur de la couche oxydée.

### Evolution de l'oxydation du TiN par XPS

Les mesures XPS sont réalisées sur substrats TiN dans les heures suivant le dépôt en 5 points de la plaque espacés de manière régulière sur un rayon et positionnés entre 0 et 145 mm du centre. L'évolution de l'oxydation se fait en étudiant les spectres XPS des orbitales  $Ti_{2p}$  et  $O_{1s}$ , dont les déconvolutions en fonction de la nature des différentes liaisons chimiques sont représentées en figure 3.10.

Il existe dans la littérature de nombreuses études traitant de l'analyse par XPS de couches de TiN oxydées ou non [60–63]. Le couplage spin-orbite au niveau de

### 3.2. CARACTÉRISATION DE L'ÉTAT DE SURFACE DU TIN EN FONCTION DU TEMPS D'ATTENTE POST MÉTAL

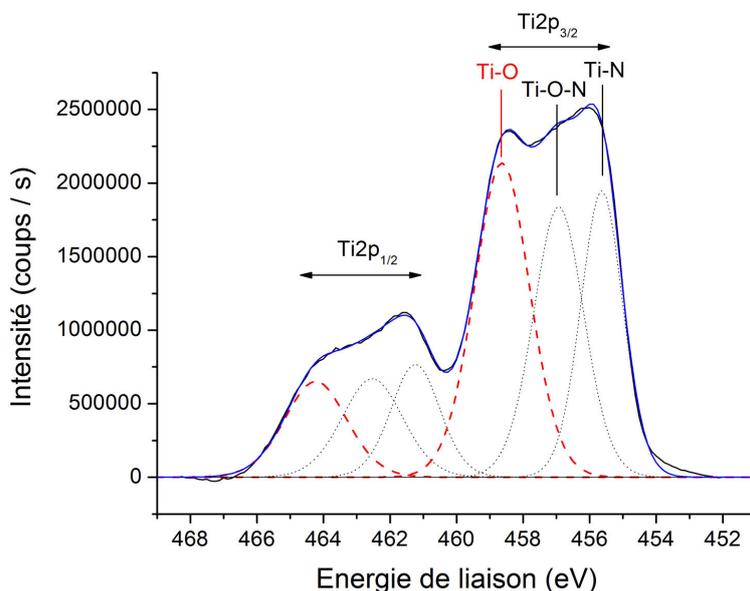


FIGURE 3.10 – Déconvolution du spectre XPS de la composante  $Ti_{2p}$  d'une couche de TiN après dépôt

l'orbitale 2p du titane provoque la formation d'un doublet avec deux états 1/2 et 3/2 ayant des énergies de liaison différentes. L'aire du pic XPS de chacune de ces composantes est basée sur la dégénérescence de chaque état. Ainsi dans le cas de l'orbitale 2p, l'aire de la composante 3/2 est deux fois supérieure à celle de la composante 1/2. La déconvolution du spectre de la raie  $Ti_{2p}$  se fait selon trois composantes, attribuées respectivement aux liaisons Ti-N (455,2 eV), Ti-O-N (456,7 eV) et Ti-O (458,4 eV). Ces composantes se retrouvent dans les régions 1/2 et 3/2 du spectre. Cela signifie que l'aire de la composante 3/2 du doublet sera deux fois plus importante que celle de la composante 1/2. L'écart entre les doublets est dans le cas du Ti de 5,8 eV. L'interprétation du pic  $Ti_{2p}$  se révèle néanmoins complexe, en raison de la présence d'une couche de type  $TiO_xN_y$  et de satellites de shake-up qui interfèrent avec les composantes Ti-O et Ti-O-N [60]. En effet, s'il est possible d'évaluer le ratio de shake-up sur des échantillons de TiN non oxydés, l'apparition de la composante  $TiO_xN_y$  rend cette détermination difficile voire impossible [64]. Il a donc été décidé pour cette étude de ne pas intégrer les satellites de shake-up dans la décomposition du spectre XPS du  $Ti_{2p}$ .

La figure 3.11(a) montre une superposition des spectres XPS du  $Ti_{2p}$  2 h et 30 h après le dépôt. On constate une redistribution des compositions de chaque pic et un décalage du spectre XPS vers les hautes énergies de liaison, traduisant ainsi une

## CHAPITRE 3. PROBLÉMATIQUE DE L'ADHÉRENCE DES RÉSINES SUR TIN LORS D'ÉTAPES DE GRAVURE HUMIDE

---

oxydation de l'échantillon. On note ainsi une nette augmentation de l'aire du pic Ti-O par rapport à celles des autres pics, comme l'illustrent les quantifications des différentes composantes rassemblées dans le tableau 3.2. Cette tendance est confirmée par l'analyse du spectre de la composante O1s (figure 3.11(b)). Pour le même intervalle de temps, on observe une augmentation de l'aire du pic traduisant une plus forte teneur en oxygène de la surface vieillie.

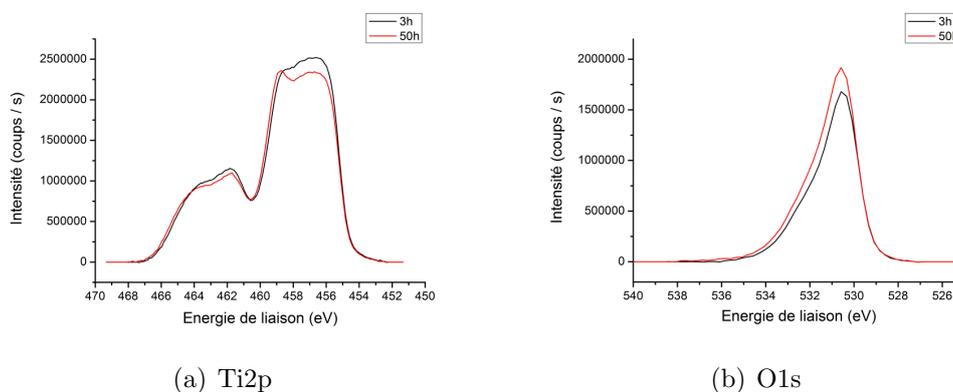


FIGURE 3.11 – Spectres XPS des composantes Ti2p (a) et O1s (b) d'une plaque de TiN 3 h et 50 h après son dépôt.

	Ti total	TiO	TiON	TiN	N	O	C	F
3 h	34,87	14,2	63,7	22,1	44,25	19,68	1,04	0,17
50 h	32,78	18,6	56,8	24,6	38,73	25,89	2,35	0,24

TABLEAU 3.2 – Répartition élémentaire (en %) dans la couche de TiN 3 h et 50 h après dépôt.

Ce comportement peut être rapporté au mécanisme de l'oxydation du TiN proposé par Esaka et al. [65], dans lequel l'oxygène est incorporé dans la matrice de TiN et remplace progressivement les atomes d'azote. On a ainsi juste après dépôt l'apparition d'une couche de  $TiO_xN_y$  en surface. Avec l'augmentation de la durée passée à l'air ambiant, les atomes de N sont évacués de la surface et on observe la croissance d'une couche de  $TiO_2$ , déplaçant en profondeur la part d'oxynitride. Ce comportement est illustré sur la figure 3.12. Pour le TiN analysé lors de cette étude, l'épaisseur maximale de l'oxyde de titane formé à température ambiante est obtenue après 45 h.

Les analyses XPS sont par ailleurs effectuées sur ces deux échantillons en plusieurs points situés sur le rayon de la plaquette, afin d'évaluer d'éventuels effets

### 3.2. CARACTÉRISATION DE L'ÉTAT DE SURFACE DU TIN EN FONCTION DU TEMPS D'ATTENTE POST MÉTAL

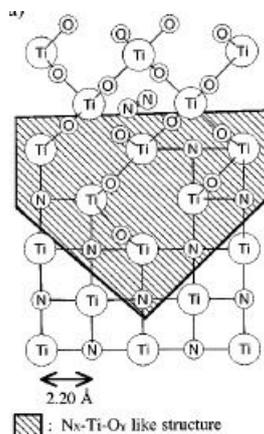


FIGURE 3.12 – Mécanisme de l'oxydation du TiN avec formation de couches de  $TiO_2$  et  $TiO_xN_y$  en surface du TiN [65].

bord-centre lors de cette étape d'oxydation naturelle. La figure 3.13 montre la superposition des spectres du  $Ti_{2p}$  obtenus pour ces différents points, ainsi que les proportions des différentes composantes  $TiO_2$ ,  $TiON$  et  $TiN$ . On constate des disparités dans l'état d'oxydation entre centre et bord de plaque : s'il n'y a pas de différences majeures au niveau des spectres XPS pour les points situés en centre de plaque et à 37 mm du centre, l'état d'oxydation varie ensuite pour les points situés plus près du bord, avec une diminution progressive de l'oxydation du matériau identifiée par l'augmentation de l'intensité des composantes de Ti-N (455.2 eV) et TiON (456.7 eV) et la diminution de celle de Ti-O à 458,4 eV (figure 3.13(b)).

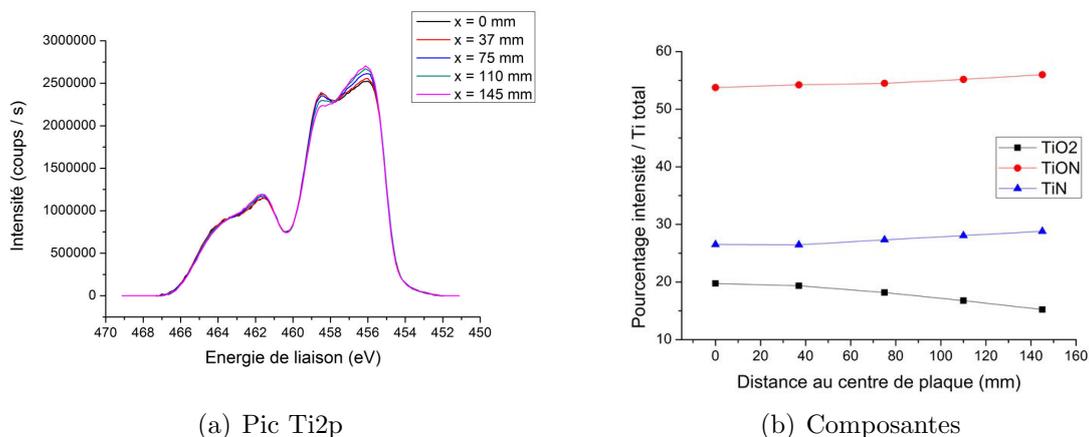


FIGURE 3.13 – Evolution du spectre  $Ti_{2p}$  du TiN as dep. (a) et des composantes  $TiO_2$ ,  $TiON$  et  $TiN$  (b) en fonction de l'écart au centre de plaque.

## CHAPITRE 3. PROBLÉMATIQUE DE L'ADHÉRENCE DES RÉSINES SUR TIN LORS D'ÉTAPES DE GRAVURE HUMIDE

---

Des études précédentes [66] ayant montré des disparités dans la vitesse de gravure entre des couches de  $TiO_2$  et  $TiN$ , il est alors important de déterminer précisément l'épaisseur d'oxyde formé dans le cas de chaque type d'oxydation.

### Détermination de l'épaisseur de couche oxydée par XRR

La réflectométrie de rayons X (XRR) permet une détermination précise de la densité et de l'épaisseur de couches atomiques, et est utilisée pour la calibration d'autres instruments tels que les ellipsomètres ou spectromètres à fluorescence X (XRF).

Pour l'étude de la cinétique d'oxydation du TiN, une couche d'environ  $100 \text{ \AA}$  de TiN est déposée puis immédiatement analysée par XRR, la première mesure étant effectuée 35 min après dépôt, après un traitement chimique de décontamination de la plaque en face arrière. Les mesures sont répétées selon de brefs intervalles de temps lors des premières heures suivant le dépôt, puis ces intervalles sont espacés. Chaque mesure est réalisée en 3 points de la plaque : au centre, à mi-rayon et en bord de plaque afin d'évaluer l'uniformité du processus d'oxydation.

Différents modèles sont testés afin d'ajuster au mieux les paramètres d'épaisseurs et de densités de couches aux résultats expérimentaux. Dans celui retenu pour ces mesures, la couche de TiN est considérée comme une bicouche de TiN et  $TiO_2$ , la densité de la couche de  $TiO_2$  étant fixée à 4, soit la valeur de référence pour ce type de matériau. La couche d'oxynitride  $TiO_xN_y$  est dans ce cas intégrée dans la composition de la couche de TiN, la couche supérieure correspondant à l'oxyde stœchiométrique.

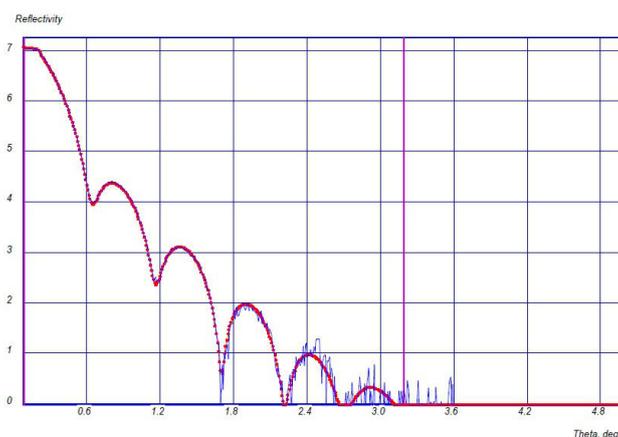


FIGURE 3.14 – Réflectivité d'une couche de  $100 \text{ \AA}$  de TiN sur Si oxydée naturellement.

### 3.2. CARACTÉRISATION DE L'ÉTAT DE SURFACE DU TIN EN FONCTION DU TEMPS D'ATTENTE POST MÉTAL

La figure 3.14 représente le spectre obtenu pour l'échantillon juste après dépôt (en bleu), ainsi que la courbe correspondant au meilleur ajustement du modèle expérimental avec les résultats (en rouge). De cette courbe sont déterminées les épaisseurs et densités de chaque couche. L'évolution de l'épaisseur de la couche de  $TiO_2$  en fonction du temps après dépôt en 3 positions sur la plaque est détaillée sur la figure 3.15. On observe pour les 3 positions une augmentation très rapide de l'épaisseur de  $TiO_2$  dans les premières heures, suivie par une inflexion de la courbe et enfin une stabilisation en épaisseur de la couche après 24 à 48 h. L'épaisseur de couche oxydée varie par ailleurs en fonction de la position sur le wafer : on note par exemple une différence d'épaisseur de 2 Å entre centre et bord de plaque. Cette différence apparaît dès les premières heures suivant le dépôt et reste stable au cours du temps, la cinétique d'oxydation étant la même dans chacun des cas. Il est à noter que dans le cas du centre de plaque la différence d'oxydation apparaît très rapidement, une différence d'épaisseur d'environ 2 Å étant visible entre centre et bord de plaque dès la première mesure, effectuée 35 min après dépôt du TiN.

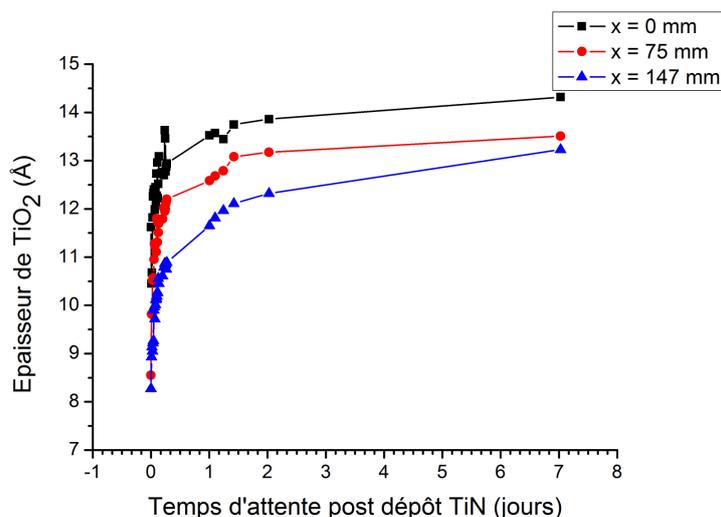


FIGURE 3.15 – Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde de titane de surface au cours des heures suivant le dépôt métallique du TiN, en 3 positions sur la plaque à  $x = 0$  (centre), 75 et 147 mm.

Ces analyses confirment donc les données obtenues par XPS et montrent la rapide oxydation à l'air ambiant de la couche de TiN post dépôt, avec la formation d'une couche comprise entre 12 et 14 Å de  $TiO_2$  en surface légèrement plus épaisse en centre qu'en bord de plaque.

### 3.2.2 Evolution de l'énergie de surface du TiN

L'énergie d'une surface est un paramètre pouvant être directement relié à son caractère adhésif ou non, comme exprimé par la théorie thermodynamique de l'adhésion. La détermination de cette énergie ( $W_{SL}$ ) ainsi que des composantes polaire et dispersive se fait par mesures d'angles de contact ( $\theta$ ) de gouttes de différents liquides avec la surface, à partir de l'équation de Young-Dupré présentée au chapitre 1, et à l'aide de différents modèles. On utilise dans le cas présent le modèle d'Owens et Wendt, pour lequel on a la relation :

$$W_{SL} = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (3.2)$$

où  $\gamma_S^d$  et  $\gamma_S^p$  représentent respectivement les composantes dispersive et polaire de l'énergie de surface. Ce modèle nécessite l'utilisation d'au moins deux liquides de nature différente pour calculer l'énergie de surface, l'un d'entre eux devant être apolaire. L'eau et le diiodométhane ont été utilisés dans notre cas. L'éthylène glycol n'a en revanche pas pu être utilisé en raison d'une trop forte hydrophilie sur ces surfaces, avec des valeurs d'angle de contact inférieures à  $10^\circ$ . Pour chaque liquide, la valeur de l'angle de contact retenue correspond à la valeur moyenne obtenue sur 5 gouttes de volume identique.

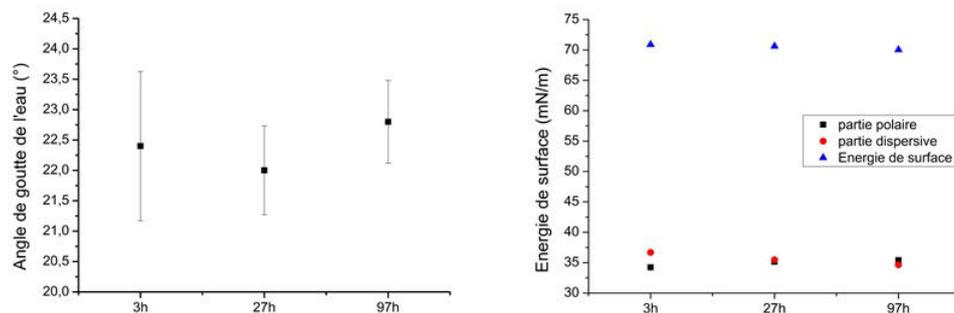
Des mesures sont effectuées sur des surfaces de TiN à différents temps après oxydation, afin de déterminer si les variations de l'adhérence des motifs en fonction du temps d'attente sont liées à des changements d'énergie de surface. Les mesures sont effectuées sur des échantillons respectivement 3 h, 27 h et 97 h après le dépôt de la couche métallique.

Tout d'abord, la mesure de l'angle de goutte de l'eau séparément permet de confirmer le caractère hydrophile ou non de la surface. Les résultats, détaillés sur la figure 3.16(a) font apparaître que la surface de TiN à nu est très hydrophile, avec une valeur d'angle de goutte située autour de  $20^\circ$ . Cette valeur n'évolue pas significativement avec le temps d'attente, les écarts entre valeurs étant compris dans les barres d'erreur de la mesure.

L'étude des paramètres d'énergie de surface se fait par la mesure de l'angle de contact de gouttes d'eau et de diiodométhane et donne des résultats similaires (figure 4.6(b)). Ainsi, on ne constate pas de variations notables dans la valeur de cette énergie, autour de 70 mN/m, ni de ses composantes polaire et dispersive au cours du temps.

**On voit donc bien que les différences dans l'adhérence des motifs de résine ne peuvent pas être expliquées par des variations dans le caractère hydrophile ou l'énergie de surface, qui n'évoluent pas significativement**

## 3.2. CARACTÉRISATION DE L'ÉTAT DE SURFACE DU TIN EN FONCTION DU TEMPS D'ATTENTE POST MÉTAL



(a) Mesures de l'angle de contact d'une goutte d'eau sur différentes surfaces de TiN

(b) Evolution du caractère hydrophile et de l'énergie de surface de surfaces de TiN en fonction de leur temps d'attente post dépôt.

FIGURE 3.16 – Variations de potentiel de surface au cours du temps suivant le dépôt de la couche de TiN.

en fonction du temps d'attente après dépôt du TiN.

### 3.2.3 Analyse des liaisons surfaciques du TiN

On a vu dans le chapitre 1 que la promotion d'adhérence sur surfaces de  $SiO_2$  par HMDS se faisait par le greffage de groupements apolaires  $Si - (CH_3)_3$  au niveau des liaisons Si-OH. Il est donc nécessaire d'étudier la nature des liaisons chimiques à la surface des différentes surfaces de TiN, et particulièrement la répartition des liaisons hydroxyle Ti-OH, afin de déterminer l'impact de l'évolution de la nature des liaisons surfaciques sur l'adhérence des résines photosensibles.

La spectroscopie infrarouge en mode ATR est particulièrement adaptée à la détection des liaisons de type hydroxyle sur des substrats silicium. L'inconvénient majeur des couches métalliques telles que le TiN est que les électrons libres les caractérisant produisent une très forte absorption du rayonnement infrarouge, masquant ainsi les autres composantes propres par exemple aux liaisons surfaciques. En effet, l'analyse des différentes surfaces de TiN ne permet pas la détection des groupements hydroxyles, et seules des différences dans l'état d'oxydation des surfaces peuvent être déterminées.

Il est donc décidé de procéder à des analyses en ToF-SIMS afin de déterminer la nature des liaisons présentes sur différentes surfaces de TiN. La disponibilité des équipements et le temps nécessaire à l'analyse ne permettent cependant pas d'effectuer d'analyses directement après le dépôt métallique. On notera cependant que cette technique ne permet pas de quantification des différentes liaisons entre elles en fonction de la quantité d'ions détectés. En effet, le taux d'ionisation de chaque

### CHAPITRE 3. PROBLÉMATIQUE DE L'ADHÉRENCE DES RÉSINES SUR TIN LORS D'ÉTAPES DE GRAVURE HUMIDE

---

fragment pris indépendamment varie, et on ne peut donc que comparer les quantités d'ions de même nature.

L'analyse de surfaces de titane par ToF-SIMS est un cas particulier : en effet, on détecte alors les isotopes de cet élément de masses 46 à 50, et donc pour chaque élément les pics correspondant à chaque isotope. On peut alors assister à des phénomènes de recouvrement entre les composantes de liaisons correspondant à ces différents isotopes, complexifiant ainsi l'interprétation des données. Les concentrations relatives à chaque isotope sont illustrées dans le tableau 3.3. En raison de la forte prédominance de l'isotope  $^{48}\text{Ti}$  (près de 74%), les résultats présentés ne prennent en compte que les liaisons se rapportant à cet isotope. Les liaisons des autres isotopes du titane interférant avec les pics obtenus sont néanmoins prises en compte, comme par exemple le  $^{50}\text{TiN}^+$  et le  $^{47}\text{TiOH}^+$  qui se retrouvent à la même masse que le  $^{48}\text{TiO}^+$ .

Isotope du Ti	$^{46}\text{Ti}$	$^{47}\text{Ti}$	$^{48}\text{Ti}$	$^{49}\text{Ti}$	$^{50}\text{Ti}$
Proportion (%)	8,25	7,44	73,72	5,41	5,18

TABLEAU 3.3 – Proportion de chacun des isotopes du titane dans le comptage total

Le tableau 3.4 représente les quantités d'ions détectés après abrasion sur une surface de TiN en centre et bord de plaque. Les valeurs sont normalisées par rapport à l'intensité de l'ion  $^{46}\text{Ti}$  pour chaque mesure, afin de permettre des comparaisons inter-échantillons. Les résultats des analyses obtenus pour les différents ions en centre et bord de plaque, pour un échantillon ayant eu un temps d'attente de 6 jours entre le dépôt du TiN et l'analyse ToF-SIMS, sont présentés dans le tableau 3.4.

Les différences au niveau de l'état d'oxydation des surfaces observées précédemment en XPS sont confirmées par les analyses ToF-SIMS. On retrouve ainsi les différences d'oxydation entre centre et bord de plaque, avec une détection plus importante des ions  $\text{TiO}^+$  en centre qu'en bord. Ces données sont confirmées par l'analyse des ions  $\text{TiN}^+$ , qui montrent une tendance inverse avec une plus faible détection des liaisons du titane et de l'azote pour les échantillons les plus oxydés.

Pour ce qui est des quantités d'ions  $\text{TiH}^+$  et  $\text{TiOH}^+$ , les variations suivent là aussi l'état d'oxydation : plus la zone d'analyse est oxydée, plus on détecte d'ions  $\text{TiOH}^+$  et moins on détecte de  $\text{TiH}^+$ .

Ces analyses confirment donc les résultats obtenus en XPS au sujet de l'oxydation des différents échantillons étudiés. Elles montrent que dans le cas d'un TiN à nu le greffage de groupements hydroxyles permettant une éventuelle réaction avec les

### 3.2. CARACTÉRISATION DE L'ÉTAT DE SURFACE DU TIN EN FONCTION DU TEMPS D'ATTENTE POST MÉTAL

Ion détecté	centre	bord
$TiO^+$	14,25	13,27
$TiN^+$	0,51	0,57
$TiOH^+$	3,15	2,94
$TiH^+$	3,12	3,35

TABLEAU 3.4 – Proportion des ions détectés après analyse, normalisés par rapport à l'intensité du  $^{46}Ti$ .

molécules d'HMDS lors de traitements de promotion d'adhérence se fait de manière préférentielle en centre de plaque.

Il est donc important d'évaluer le greffage des groupements  $Si - (CH_3)_3$  sur ces surfaces. Cette étude se fait également à l'aide d'analyses ToF-SIMS, les plus à même de détecter et quantifier les groupements greffés en surface. La détection des groupements de HMDS se fait par celle de l'ion  $C_3H_9Si^+$ . On applique donc dans ce cas uniquement le prétraitement HMDS sans effectuer les étapes de lithographie ultérieures. Les analyses sont effectuées sur les échantillons suivants, en centre et bord de plaque :

- Référence de TiN sans traitement HMDS.
- 3 échantillons de TiN avec des temps d'attente entre dépôt métallique et traitement HMDS de respectivement 2 h 30 min, 28 h et 90 h 30 min.

Le tableau 3.5 représente les quantités d'ions  $C_3H_9Si^+$  normalisées par rapport à l'intensité de l'ion  $^{46}Ti^+$  sur les différentes surfaces étudiées en centre et bord de plaque. Tout d'abord, il est à noter que même la plaque de référence n'ayant pas subi de traitement HMDS présente une quantité non négligeable d'ions  $C_3H_9Si^+$  à sa surface. Ceci est probablement dû à une légère contamination dans le FOUP avec les plaques ayant reçu ce traitement. L'application de la HMDS rend la quantité d'ions  $C_3H_9Si^+$  détectée sur les surfaces de 3 à 6 fois plus importante. Un effet du temps d'attente est visible sur le greffage de ces ions : plus le temps d'attente entre les étapes de dépôt métallique et de HMDS est important, plus la quantité d'ions  $C_3H_9Si^+$  greffée est grande.

On constate une augmentation de la capacité de greffage des groupements  $C_3H_9Si^+$  avec l'écart de temps entre dépôt du TiN et traitement HMDS. Cette augmentation n'est en revanche pas suffisante pour expliquer totalement le temps d'attente nécessaire pour une adhérence suffisante des motifs de résine sur le TiN. En effet, entre les échantillons ayant des temps d'attente de 2 h et 28 h, l'augmentation de la quantité de groupements d'HMDS greffée est minimale : de 0,8 à 0,9.

## CHAPITRE 3. PROBLÉMATIQUE DE L'ADHÉRENCE DES RÉSINES SUR TIN LORS D'ÉTAPES DE GRAVURE HUMIDE

---

Temps d'attente (h)	centre	bord
sans HMDS	0,26	0,17
2,5	0,80	0,74
28	0,90	0,92
90,5	1,13	1,18

TABLEAU 3.5 – Evolution du ratio d'ions  $C_3H_9Si^+$  détectés en centre et bord de plaque pour différents temps d'attente entre dépôt du TiN et traitement HMDS.

On n'observe pas par ailleurs de variations notables de la quantité de groupements  $Si - (CH_3)_3$  greffés en fonction de la position sur la plaque. Ainsi, le décollement plus important des motifs de résine en centre qu'en bord de plaque ne peut pas être expliqué par une non-uniformité du greffage des molécules de HMDS suivant le rayon de la plaque.

### 3.2.4 Analyse de l'état de charge de la surface de TiN

Comme remarqué dans le chapitre 1 et en se référant à la théorie électrique de l'adhésion, l'état de charge d'une surface, et notamment la formation de charges électrostatiques en surface d'oxydes peut jouer un rôle dans le cas de l'adhérence entre surfaces métalliques et polymères. Bien que le TiN soit un matériau métallique propre à évacuer les charges de surface, il est possible que son oxydation ainsi que la présence d'impuretés en surface permettent néanmoins une certaine rétention de charges.

Une mesure du potentiel de surface du TiN est donc effectuée en fonction du temps d'attente post dépôt. Une couche de 100 Å de TiN est déposée sur HfSiON, et des mesures effectuées sur toute la surface du substrat 300 mm sur un intervalle de 2 jours.

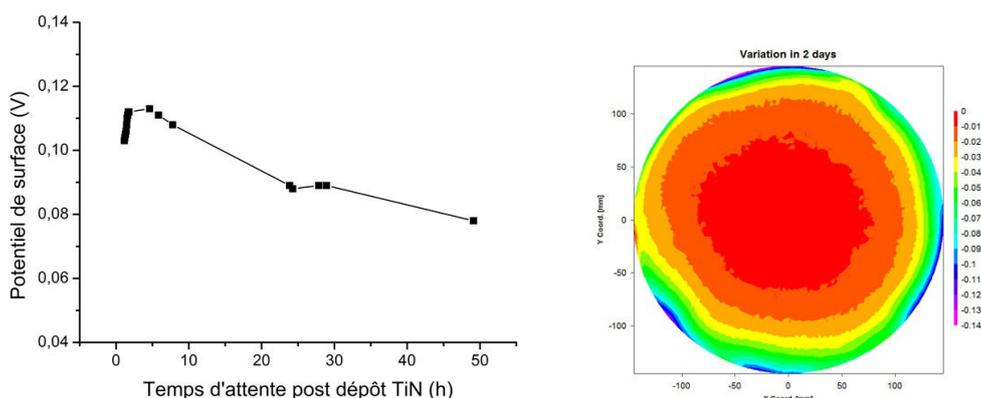
La mesure de potentiel de surface se fait à l'aide d'une sonde de Kelvin en mode non-contact : une électrode de collecte est placée en vibration au-dessus de la surface de la plaque, qui repose elle-même sur un support relié à la masse. Un condensateur est alors formé entre l'électrode et la plaque, de capacité  $C = C_0 \cdot \cos\omega t$ .

La mesure de la tension  $V_{CPD}$  à travers ce condensateur correspond à la différence de potentiel entre l'électrode et la plaque.

La figure 3.17(a) décrit l'évolution du potentiel de surface au cours du temps d'attente post dépôt du TiN, en prenant en compte la moyenne des valeurs mesurées sur l'ensemble de la plaque. On observe tout d'abord une légère augmentation du potentiel de surface dans les premières heures de la mesure, suivie par une dimi-

### 3.2. CARACTÉRISATION DE L'ÉTAT DE SURFACE DU TIN EN FONCTION DU TEMPS D'ATTENTE POST MÉTAL

nution. La variation sur 2 jours est illustrée sur la figure 3.17(b), et on constate que si le potentiel de surface reste relativement homogène durant cette période en centre de plaque, il évolue légèrement en bord de plaque avec une légère baisse des valeurs enregistrées. Il est à noter que ces variations minimales peuvent provenir de variations dans l'atmosphère du FOUP, liées notamment à son dégazage et à l'environnement de l'équipement de mesure.



(a) Evolution de la valeur moyenne du potentiel de surface en fonction du temps.

(b) Evolution du potentiel de surface en 2 jours sur la surface de la plaque.

FIGURE 3.17 – Variations de potentiel de surface au cours du temps suivant le dépôt de la couche de TiN.

Afin d'évaluer les capacités de rétention de charges de la couche de TiN oxydée à l'air, on procède alors à une injection de charges en centre de plaque par effet Corona. Une mesure du potentiel de surface est ensuite effectuée immédiatement après la décharge, et une valeur moyenne de 0,127 V est obtenue. Cette valeur est similaire à celles obtenues précédemment sans injection de charge. On peut ainsi en déduire que quel que soit le temps d'attente après le dépôt métallique, la couche de TiN évacue la majorité des charges potentiellement apportées et n'en retient qu'une faible part, qui a même tendance à décroître. L'évolution du potentiel de surface sur la plaque de TiN au cours du temps ne peut donc pas donner d'explication acceptable à l'augmentation de l'adhérence des résines sur TiN avec le temps d'attente post dépôt.

#### 3.2.5 Evolution de la contamination des plaques au cours du temps

Les plaques sont stockées et transférées entre les différents équipements de dépôt ou d'analyse dans des boîtes de transfert appelées FOUPs (Front Opening Unified Pods). Les matériaux de ces FOUPs sont spécialement étudiés pour limiter au

### CHAPITRE 3. PROBLÉMATIQUE DE L'ADHÉRENCE DES RÉSINES SUR TIN LORS D'ÉTAPES DE GRAVURE HUMIDE

---

minimum la contamination des plaques, mais celle-ci ne peut cependant pas être totalement éliminée. Il est donc nécessaire de déterminer :

- Quels éléments contaminent au cours du temps les plaques de TiN
- Si la contamination est uniforme sur toute la plaque 300 mm

L'évolution de la contamination des plaques est étudiée au cours du temps post dépôt métallique. L'XPS est choisie pour effectuer ces mesures en raison de l'accessibilité des équipements directement en salle blanche et du spectre de détection très large de cette technique, couvrant la majorité des éléments du tableau périodique. Une étude préliminaire sur plaque de TiN fraîchement déposée montre qu'en dehors des éléments constitutifs de la couche (Ti, N, Si, Al et Hf), on détecte de l'oxygène caractéristique de l'oxydation à l'air, ainsi que du carbone et du fluor, provenant de la contamination à l'air des échantillons. On s'attache donc à enregistrer l'évolution de la quantité de ces éléments au cours du temps et en différentes positions sur un rayon de la plaque (9 points également espacés entre centre et bord de plaque).

La contamination la plus importante concerne le carbone, dont la détection se fait dès les premières heures suivant le dépôt métallique. La figure 3.18(a) représente l'évolution de l'aire de la composante C-C du pic C1s (la seule détectable sur ces mesures) en fonction du temps d'attente post dépôt et de la position du point de mesure sur le rayon de plaque. De manière prévisible, la quantité de carbone la plus importante se retrouve en bord de plaque, à proximité des parois du FOUP. La quantité détectée évolue linéairement au cours du temps et de façon similaire quel que soit le point de mesure. Il est à noter que bien que la contamination organique soit plus importante en bord de plaque qu'en centre, elle reste cependant dans le même ordre de grandeur.

Pour ce qui est de la détection du fluor, on s'attache à l'évolution de l'aire de la composante F1s, illustrée sur la figure 3.18(b). On observe là aussi une augmentation de la contamination au cours du temps, avec cependant une stabilisation des niveaux détectés pour les mesures aux temps les plus longs (à partir de 45h après le dépôt). L'effet bord / centre est ici beaucoup plus marqué que pour la détection de la contamination organique : le rapport entre les valeurs des aires mesurées est de 1 : 4 entre centre et bord de plaque, et toujours de 1 : 2 en bord entre les points situés à 120 et 140 mm du rayon.

On voit donc bien que malgré les spécifications de contrôle des contaminants propres à la salle blanche, les plaques sont toujours exposées à une contamination résiduelle. Cette contamination peut provenir de l'atmosphère du FOUP, du dégazage d'espèces à partir des parois du FOUP [67] ou des autres plaques présentes dans ce FOUP. Le dégazage de fluor notamment a été mis en évidence par Gonzalez

### 3.2. CARACTÉRISATION DE L'ÉTAT DE SURFACE DU TIN EN FONCTION DU TEMPS D'ATTENTE POST MÉTAL

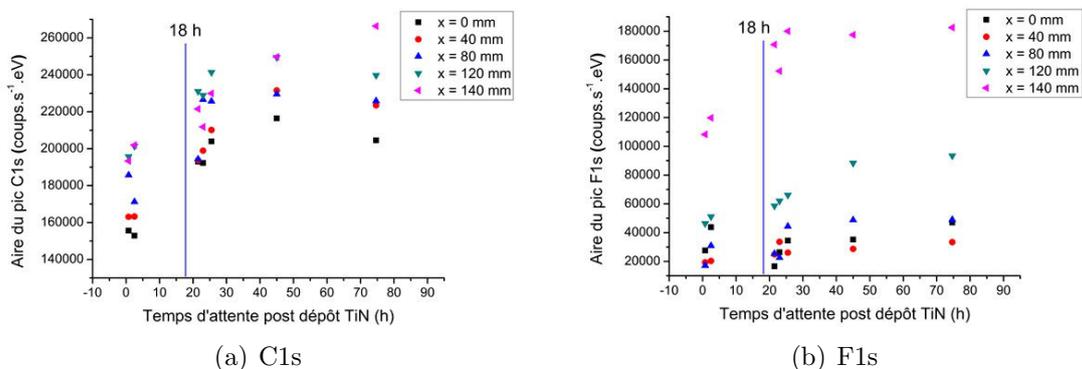


FIGURE 3.18 – Évolution de la contamination en carbone et fluor sur une plaque de TiN en différents points d'un rayon au cours du temps d'attente post dépôt déterminée par XPS.

et al. [68]. Dans le cas présent, on peut suspecter l'hypothèse d'une contamination induite par les parois du FOUP, en raison de la répartition de contaminants plus importante en bord qu'en centre de plaque.

Cette augmentation de la contamination des plaques pourrait donc être un facteur contribuant à la meilleure adhérence de l'empilement dBARC / résine sur la surface de TiN après un temps d'attente imposé de 18 h.

#### 3.2.6 Etude du dégazage du TiN

Le dégazage d'éléments par la couche de TiN pourrait donner une explication à la faible adhérence des motifs de résine dans les premières heures après dépôt. L'hypothèse est en effet que les molécules dégazées pourraient interagir avec le dBARC et diminuer son adhérence. Il est donc nécessaire d'évaluer :

- Si un dégazage d'espèces intervient dans la couche de TiN, et de quelles espèces.
- L'évolution de la quantité d'espèces dégazées au cours du temps après dépôt.

La quantité d'espèces dégazées est étudiée par spectrométrie de mobilité ionique ou IMS (Ion Mobility Spectrometry) [69]. Cette technique permet de détecter les concentrations de certains ions en se basant sur leurs propriétés de migration en présence d'un champ électrique homogène. Les molécules sont donc ionisées puis mises en présence d'un champ électrique, avant d'être collectées au niveau d'un analyseur comme illustré sur la figure 3.19. Cette technique permet donc de mesurer les quantités d'acides, d'ammoniaque et de composés organiques volatiles (ou COV) présents dans le FOUP ainsi que dans l'atmosphère ambiante à proximité de celui-ci. La mesure se fait directement au niveau du FOUP, et le dépôt métallique est effectué

### CHAPITRE 3. PROBLÉMATIQUE DE L'ADHÉRENCE DES RÉSINES SUR TIN LORS D'ÉTAPES DE GRAVURE HUMIDE

sur les 25 plaquettes afin d'optimiser la détection des espèces dégazées. Afin de ne pas prendre en compte l'accumulation d'espèces dégazées dans le FOUP au cours du temps, un transfert de l'ensemble des plaques vers un contenant vide est effectué 1h avant chaque mesure.

Les résultats sont exprimés en parties par milliard par volume ou ppbv (parts per billion by volume). La conversion entre ppbv et  $\mu g/m^3$  se fait de la manière suivante :

$$\mu g/m^3 = ppbv \cdot \frac{M}{RT} \quad (3.3)$$

où M représente la masse molaire du composé étudié (17,03 g/mol pour  $NH_3$ ), R la constante des gaz parfaits (0,082) et T la température en K.

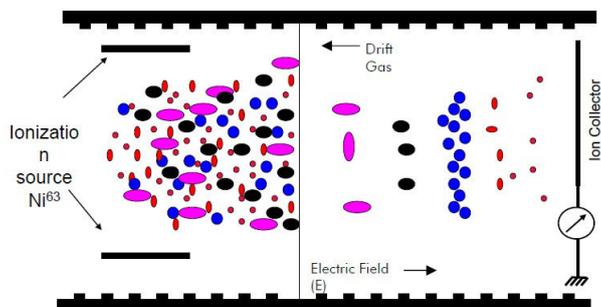


FIGURE 3.19 – Principe de fonctionnement d'un spectromètre à mobilité ionique.

Le tableau 3.6 représente les éléments détectés pour une mesure effectuée 2h après la fin du dépôt de TiN sur toutes les plaques. On constate qu'alors que la concentration en espèces acides et en COV est moins importante à l'intérieur du FOUP qu'en dehors, la quantité d'ammoniac est bien plus importante dans l'atmosphère du FOUP qu'à l'extérieur, avec une valeur mesurée de 103 ppbv près de 18 fois supérieure à la mesure effectuée à l'ambiance.

Somme acides		NH3		Somme COV	
FOUP	Ambiance	FOUP	Ambiance	FOUP	Ambiance
1,70	3,05	103,64	5,88	478,00	673,71

TABLEAU 3.6 – Récapitulatif des concentrations (en ppbv) des éléments détectés dans le FOUP 2h après le dépôt TiN.

On s'attache donc à étudier l'évolution de cette quantité de  $NH_3$  dégazée. La figure 3.20 compare les valeurs de concentrations en ammoniac dans le FOUP

### 3.2. CARACTÉRISATION DE L'ÉTAT DE SURFACE DU TIN EN FONCTION DU TEMPS D'ATTENTE POST MÉTAL

et en-dehors en fonction du temps d'attente. Si la quantité de  $NH_3$  détectée est très importante dans les premières heures suivant le dépôt, on observe une chute drastique de la concentration en ammoniac pour la mesure effectuée 20h après le dépôt ainsi que pour les mesures suivantes, pour lesquelles on assiste à une stabilisation avec une chute de la concentration beaucoup moins marquée (passage de 22 à 14 ppbv de  $NH_3$  dégazés en 25h). Il est à noter que même plusieurs jours après le dépôt, les concentrations dans l'atmosphère du FOUP sont toujours au moins 2 fois supérieures à celles détectées en dehors.

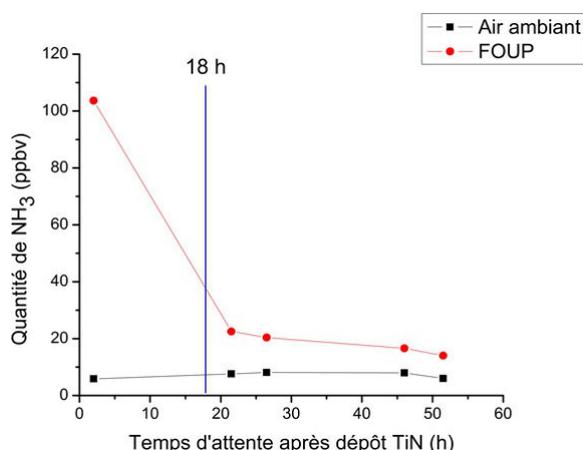


FIGURE 3.20 – Evolution de la concentration en  $NH_3$  dans le FOUP en fonction du temps d'attente post dépôt du TiN.

Bien que très rarement traité dans la littérature pour des couches de TiN, le dégazage de  $NH_3$  a été répertorié pour d'autres couches de nitrures telles que le  $Si_3N_4$  [70], avec une augmentation du dégazage en allant vers des températures de traitement des surfaces élevées (au-delà de  $300^\circ C$ ). Dans ces cas-là, la contamination en ammoniac entraîne la formation de « pieds » au niveau des motifs de résine KrF après l'étape de lithographie, en raison de la neutralisation du PAG par le  $NH_3$  basique. Si cette contamination est présente dans l'air ambiant, elle peut aussi occasionner un profil en forme de « T » sur les motifs ou « T-Top » [71]. Le dégazage d'ammoniac peut donc avoir une influence sur les polymères utilisés tels que le dBARC ou la résine photosensible, et ainsi impacter l'adhérence sur le TiN de ces revêtements.

#### 3.2.7 Evolution de l'état de contrainte interne de la couche de TIN au cours du temps

Certains travaux [72] [73] ont montré que l'adhérence entre couches pouvait être en relation avec l'état de contrainte résiduelle de ces couches, et notamment la

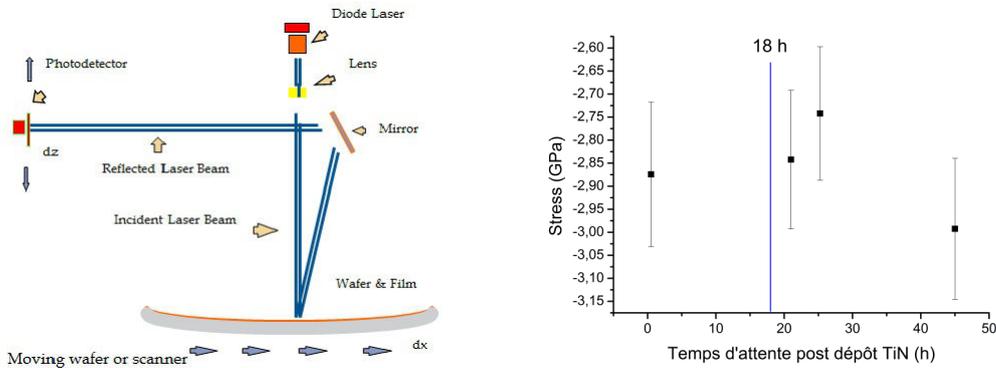
### CHAPITRE 3. PROBLÉMATIQUE DE L'ADHÉRENCE DES RÉSINES SUR TIN LORS D'ÉTAPES DE GRAVURE HUMIDE

différence de contrainte interne entre film et substrat.

Il est donc nécessaire de mesurer la contrainte résiduelle dans la couche de TiN, et de déterminer si cette contrainte exercée évolue au cours du temps, notamment par un effet de relaxation, ce qui pourrait expliquer une meilleure adhérence des couches de résine après un temps d'attente. Une méthode de mesure de la contrainte se fait par mesure du rayon de courbure d'une plaque [74] : le dépôt d'une couche contrainte sur une plaque entraine une courbure du substrat, et à partir des épaisseurs de la couche et du substrat on peut revenir à une valeur de contrainte à partir de l'équation de Stoney [75] :

$$\sigma = \frac{E_s}{6(1 - \nu_s)} \cdot \frac{e_s^2}{e_f} \cdot \left( \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right) \quad (3.4)$$

$E_s$ ,  $\nu_s$ ,  $e_s$ ,  $e_f$ ,  $R_1$  et  $R_2$  correspondent respectivement au module d'Young du Si [76], au coefficient de Poisson, à l'épaisseur du substrat et du film déposé et aux rayons de courbure de la plaque avant et après dépôt. La mesure du rayon de courbure se fait par balayage d'un rayon laser au-dessus de la plaque, comme illustré sur la figure 3.21(a).



(a) Principe de fonctionnement de l'équipement de mesure du rayon de courbure.

(b) Evolution du niveau de contrainte interne sur 3 échantillons recouverts de 35 Å de TiN au cours du temps d'attente post dépôt.

FIGURE 3.21 – Principe de fonctionnement de l'appareil de mesure(a) et valeurs du niveau de contrainte du TiN au cours du temps (b).

La mesure de contrainte est effectuée sur des films de 35 Å de TiN au cours des premières heures suivant le dépôt sur 3 échantillons ayant un dépôt identique. Les résultats sont présentés sur la figure 3.21(b). Ils montrent que les couches de TiN étudiées comportent un fort niveau de contrainte résiduelle, autour de 3 GPa. Cette

### 3.2. CARACTÉRISATION DE L'ÉTAT DE SURFACE DU TIN EN FONCTION DU TEMPS D'ATTENTE POST MÉTAL

---

valeur est du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature [77]. En revanche, on ne remarque pas d'évolution notable de la valeur de contrainte résiduelle au cours du temps post dépôt. La relaxation du film de TiN ne peut donc être la cause des différences d'adhérence des motifs de résine dues au temps d'attente entre dépôt métallique et lithographie.

L'évolution de la contrainte interne à la résine est elle aussi étudiée. Les mesures donnent des valeurs autour de 40 MPa qui n'évoluent pas au cours du temps ou des différents traitements (plasma, gravure SC1) (résultats non montrés).

### 3.3 Conclusions du chapitre 3

L'étude du décollement des motifs de résine sur TiN lors de gravure chimique prolongée en présence de SC1 a permis de mettre en évidence les phénomènes d'arrachage de petites structures, ainsi qu'une modification de l'aspect des motifs de plus grande surface, avec l'apparition de « marques ». Par ailleurs, la dégradation des motifs ne se fait pas de manière uniforme sur toute la plaque, mais se concentre au centre, avec un endommagement des extrémités bien plus faible, et ce même lors de décollement massif et généralisé de la résine.

Les phénomènes observés sur TiN se démarquent néanmoins de ceux observés sur  $SiO_2$  au niveau de la dégradation des résines en elle-même, directement observable sur les motifs de grande superficie par la formation de marques circulaires de quelques  $\mu m$  de diamètre. A la différence de la gravure par HF du  $SiO_2$ , on n'observe pas de phénomène d'arrachage / retournement au niveau de ces couches. Sur des plaques entièrement recouvertes de résine, l'aire occupée par ces taches augmente avec le temps de traitement SC1 mais n'entraîne pas de décollement général des motifs.

La durée des intervalles entre différentes étapes s'avère critique pour ce qui est de la tenue à la gravure des motifs de résine. En effet, il a été remarqué que l'adhérence d'une résine déposée immédiatement après dépôt du TiN était totalement insuffisante, avec un décollement des motifs intervenant avant le retrait complet du TiN dans les zones ouvertes. **En revanche, l'ajout d'un temps d'attente d'au moins 18 h entre ces deux étapes permet une bien meilleure adhérence**, et un retrait du métal de grille sans endommagement des zones non-ouvertes. A l'inverse, il est démontré qu'un temps d'attente trop important entre les étapes de lithographie et de gravure humide dégrade fortement l'adhérence des motifs de résine, probablement en raison de la dégradation des polymères constitutifs des résines au cours du temps d'exposition à l'atmosphère de la salle blanche.

Au vu de ces observations, notre première tâche a été de mettre en évidence les paramètres physico-chimiques qui pouvaient évoluer dans le temps après dépôt du TiN, et qui permettraient d'expliquer la meilleure tenue à la gravure des motifs de résine avec ce temps d'attente, ainsi que les différences de comportement bord / centre.

Différents types d'analyse ont permis de caractériser précisément la surface de TiN, et son évolution au cours des premières heures suivant le dépôt métallique. Ces analyses montrent une oxydation du film à l'air ambiant sur une épaisseur comprise entre 12 et 14 Å. Cette croissance de l'oxyde se fait principalement durant les premières heures suivant le dépôt, puis l'épaisseur se stabilise après 1 à 2 jours. L'oxydation ne se fait pas de manière homogène sur la plaque, avec notamment une épaisseur plus importante de couche oxydée en centre qu'en bord de plaque. En parallèle avec l'oxydation à l'air, un fort dégazage d'ammoniac par la couche de nitrure durant les premières heures suivant le dépôt est identifié.

L'analyse de l'extrême surface des échantillons en ToF-SIMS confirme les résultats obtenus concernant l'oxydation des différentes surfaces, en apportant des informations supplémentaires sur la nature des liaisons présentes. On remarque ainsi que pour les surfaces de TiN après dépôt, des liaisons hydroxyle Ti-OH permettant le greffage de molécules d'HMDS sont présentes sur la plaque, dans des proportions similaires entre centre et bord de plaque. Cette surface reçoit par ailleurs une contamination au cours du temps suivant le dépôt, due principalement au carbone et au fluor. La concentration de contaminants est plus importante en bord de plaque qu'en centre, principalement dans le cas du fluor. Cet effet est dû à la proximité avec les parois du FOUP qui dégazent ces espèces.

Ces études ont permis d'identifier les paramètres évoluant au cours du temps passé par le film de TiN dans l'atmosphère de la salle blanche, et pouvant expliquer les différences dans l'adhérence des motifs de résine durant cet intervalle de temps. Ces paramètres sont le taux d'oxydation de la couche, le dégazage en  $NH_3$  ou la contamination surfacique. En revanche, certains paramètres tels que l'état de charge de la surface, la contrainte interne du film ou l'énergie de surface ne varient pas, et on peut donc supposer qu'ils ne jouent pas un rôle prépondérant dans les différences d'adhérence entre surfaces.

En se basant sur ces données, on peut alors déterminer quels paramètres du procédé modifier, afin de mieux comprendre les mécanismes du décollement de résines. Ces points seront traités en détails dans les chapitres 4 et 5.

### CHAPITRE 3. PROBLÉMATIQUE DE L'ADHÉRENCE DES RÉSINES SUR TIN LORS D'ÉTAPES DE GRAVURE HUMIDE

---

# Chapitre 4

## Influence des différents paramètres de procédé sur l'adhérence des résines

Il a donc été vu dans les parties précédentes que la gravure chimique de la grille métallique TiN en présence de résines photosensibles se faisait selon les étapes suivantes :

- dépôt du métal de grille TiN par RF-PVD
- attente de 18 h post dépôt
- traitement vapeur HMDS de promotion d'adhérence
- dépôt et recuit du dBARC
- dépôt et recuit de la résine
- insolation et développement
- plasma  $N_2$  pour retirer les résidus carbonés dans les zones ouvertes
- gravure SC1 de 180 s avec injection dynamique de la solution en centre de plaque

Les analyses effectuées au chapitre 3 ont montré que les principaux paramètres évoluant au niveau de l'état de surface du TiN au cours du temps d'attente de 18h entre étapes de dépôt métallique et de lithographie étaient l'oxydation du TiN, le dégazage en  $NH_3$  de cette couche et l'état de contamination des plaques. On s'attachera donc dans ce chapitre à étudier l'influence de chacun de ces paramètres, ainsi que du mode de distribution du liquide sur la plaque qui pourrait être à l'origine des disparités dans la dégradation entre centre et bord de plaquette.

## 4.1 Influence de l'état de surface du TiN sur l'adhérence des résines

### 4.1.1 Impact de la température de recuit du dBARC

Des études menées à STMicroelectronics précédemment ont montré que l'augmentation de la température de recuit des polymères pouvait entraîner une meilleure tenue des résines à la gravure chimique. Il est donc intéressant d'évaluer en quoi ces variations de température de recuit jouent au niveau du système TiN / dBARC / résine. On se concentre sur la température de recuit du dBARC, notablement plus importante que les températures des différents recuits de la résine. Par ailleurs, c'est le dBARC qui est en contact direct avec la couche de TiN. On choisit donc de faire varier la température de recuit du dBARC entre 180 et 200°C par intervalles de 5°C (la température standard utilisée en production est de 190 °C), les autres étapes de lithographie (étalement de la résine, recuits, développement) restant les mêmes par ailleurs. Les différents échantillons ainsi préparés sont par la suite soumis à un traitement chimique SC1, afin d'évaluer la tenue des motifs de résine à la gravure chimique.

La figure 4.1 représente l'allure des motifs de référence en centre de plaque après un traitement SC1 de 180 s, pour les différentes températures de recuit du dBARC. On constate de fortes variations de comportement, notamment aux températures les plus basses. Ainsi, si avec un recuit à 180°C on observe un décollement massif des motifs de résine, un traitement à 190°C permet d'obtenir une tenue convenable, tout comme pour les températures de recuit supérieures. L'apparition de marques au niveau des zones de résines sans motifs est elle aussi bien plus marquée aux basses températures de recuit que pour celles plus élevées.

Afin d'expliquer ce comportement, on cherche à étudier l'impact de la température de recuit du dBARC sur la formation de liaisons avec le TiN. Pour cela, on procède à l'élaboration d'échantillons de dBARC pleine plaque, sur lesquels on applique les différentes températures de recuit. On applique par la suite sur ces échantillons un solvant à base d'éthanol amine et de Dimethyl sulfoxide (DMSO). Ce solvant est utilisé pour retirer les résines. Sur le système TiN / dBARC / résine ici étudié, l'efficacité de ce solvant n'est pas complète et un mince résidu organique d'environ 2 nm d'épaisseur reste greffé à la surface du TiN. On cherche donc à déterminer si les variations de la température de recuit du dBARC entraînent une modification de la quantité de carbone greffée en surface du TiN après retrait partiel à l'aide du solvant.

Les figures 4.2(a) et 4.2(b) montrent respectivement l'évolution de l'épaisseur de la couche résiduelle déterminée par ellipsométrie et de la quantité de carbone dans l'épaisseur de film sondée, représentative de cette couche résiduelle. On observe une

#### 4.1. INFLUENCE DE L'ÉTAT DE SURFACE DU TIN SUR L'ADHÉRENCE DES RÉSINES

augmentation à la fois de l'épaisseur de couche et de la quantité de carbone détectée, prouvant donc qu'on augmente ainsi la quantité de liaisons entre polymère et substrat de TiN.

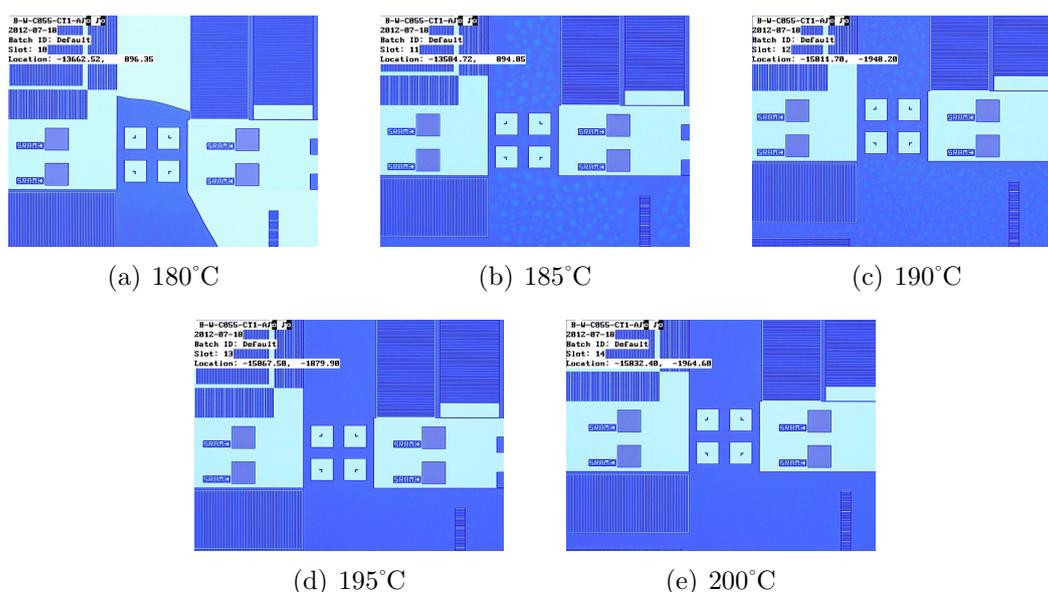


FIGURE 4.1 – Impact du traitement SC1 de 180 s sur des motifs de référence pour des températures de recuit du dBARC comprises entre 180 et 200°C.

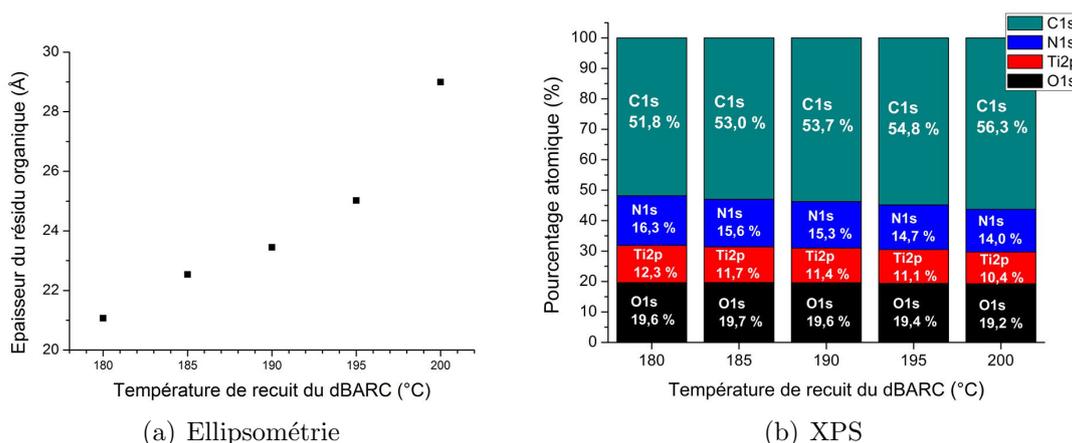


FIGURE 4.2 – Evolution de l'épaisseur de la couche organique résiduelle mesurée par ellipsométrie(a) et de la quantité de carbone dans cette couche mesurée par XPS (b) en fonction de la température de recuit du dBARC.

Pour caractériser plus amplement la nature de ces résidus, on procède à des ana-

## CHAPITRE 4. INFLUENCE DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES DE PROCÉDÉ SUR L'ADHÉRENCE DES RÉSINES

lyses ATR-FTIR sur ces différentes surfaces, ainsi que sur une référence de dBARC. Ces spectres sont présentés en figure 4.3. En premier lieu, on constate que les mêmes bandes infrarouges apparaissent sur la référence de dBARC et le résidu organique, notamment celles du  $\nu(\text{C}=\text{O})$  à  $1721$  et  $1625\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_2$  « ciseaux » à  $1477\text{ cm}^{-1}$  et du C quaternaire à  $1197\text{ cm}^{-1}$  [78]. La comparaison de ces spectres atteste donc bien du greffage du dBARC sur la surface de TiN. Afin de comparer entre eux les spectres obtenus pour les résidus à différentes températures de recuit, on normalise chacun par rapport au spectre d'absorption de la silice (bandes d'absorption autour de  $1220\text{ cm}^{-1}$ ). Les mêmes bandes sont présentes pour chaque échantillon, quelle que soit la température de recuit. La technique ATR n'étant pas quantitative, il n'est pas possible de comparer entre elles les intensités de chaque bande. On ne note d'ailleurs pas de tendance précise sur l'évolution de ces bandes en fonction de la température de recuit.

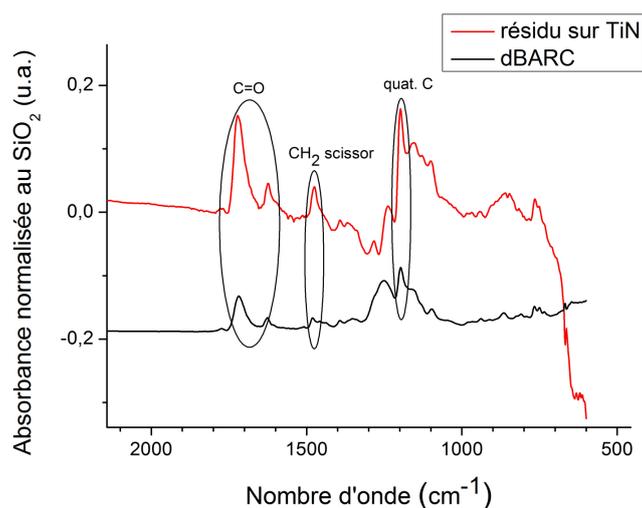


FIGURE 4.3 – Comparaison des spectres ATR de la couche organique résiduelle sur TiN (recuit à  $190^{\circ}\text{C}$  du dBARC) et de la référence de dBARC.

Ces analyses permettent donc de confirmer le fort impact de la température de recuit du dBARC sur l'adhérence des motifs de résine sur TiN lors de traitements SC1. Des analyses XPS effectuées sur le résidu organique présent sur le TiN après retrait par solvant de la bicouche dBARC / résine montrent que plus la température de recuit est élevée, plus la densité de greffage augmente. Les analyses ATR-FTIR confirment par ailleurs le fait que cette couche résiduelle provient du dBARC greffé sur le TiN.

## 4.1. INFLUENCE DE L'ÉTAT DE SURFACE DU TIN SUR L'ADHÉRENCE DES RÉSINES

A partir de ces résultats, il serait aisé de conclure que le meilleur moyen pour éviter les phénomènes de décollement des résines est d'augmenter la température de recuit du dBARC. Cette solution a d'ailleurs été utilisée par le passé avec une augmentation de cette température dans le procédé. Néanmoins, un recuit plus élevé entraînant un meilleur greffage de la couche de polymère, il devient par la même plus difficile de retirer les zones exposées lors du développement, ce qui entraîne la formation de résidus organiques dans les zones ouvertes, qu'il est par la suite nécessaire de retirer. Dans la suite de cette étude, on cherche donc à trouver d'autres paramètres permettant une meilleure adhérence des motifs de résine sans modifier les températures de recuit du dBARC et de la résine.

### 4.1.2 Impact de l'oxydation post plasma

#### Evolution des paramètres de la surface de TiN après plasma

Il a été vu dans le chapitre 3 qu'un des paramètres qui variait le plus lors du temps d'attente entre dépôt métallique et lithographie était l'épaisseur de la couche de TiN de surface oxydée.

L'oxydation du TiN peut être provoquée par application d'un traitement thermique ou d'un plasma oxydant. Il a été constaté que l'application du plasma de  $N_2$  permettant d'éliminer les résidus de polymères dans les zones ouvertes entraînait dans le même temps une oxydation de la couche de TiN. Cette oxydation par plasma est évaluée par XPS et comparée à celle obtenue par simple attente (de 32 h) post dépôt dans l'atmosphère de la salle blanche.

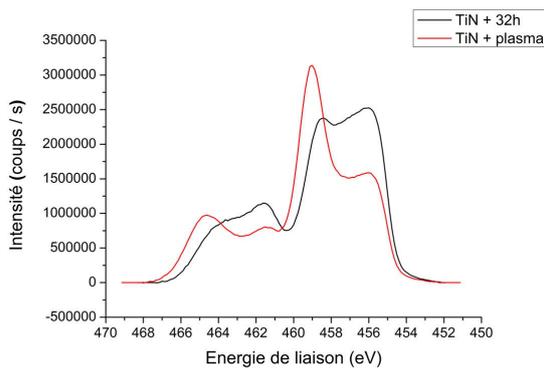


FIGURE 4.4 – Comparaison entre les composantes  $Ti_{2p}$  des spectres XPS d'échantillons de TiN avec et sans plasma  $N_2$ .

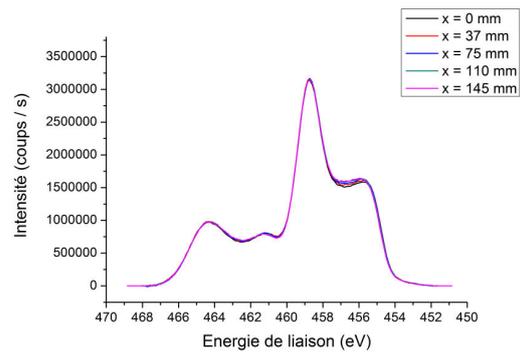


FIGURE 4.5 – Evolution de la composante  $Ti_{2p}$  du TiN après plasma en fonction de l'écart au centre de plaque.

La figure 4.4 montre la comparaison des spectres du  $Ti_{2p}$  en centre de plaque

## CHAPITRE 4. INFLUENCE DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES DE PROCÉDÉ SUR L'ADHÉRENCE DES RÉSINES

---

pour ces deux échantillons. On constate pour l'échantillon post plasma une oxydation nettement plus importante de la couche de TiN, avec un décalage du pic vers les hautes énergies et une diminution sensible de l'aire des pics de  $TiO_xN_y$  et TiN. Les quantifications (tableau 4.1) confirment cette tendance, et l'on voit notamment une nette diminution du pourcentage d'azote couplée avec une forte augmentation de celui d'oxygène. Cela traduit la formation d'un oxyde  $TiO_2$  en surface bien plus épais que dans le cas de l'oxydation « naturelle ». Cette oxydation, bien qu'effectuée après un plasma non oxydant, est expliquée par le chauffage à 40 °C qu'ont reçu les plaques lors du traitement. Le retour dans le FOUP de plaques ayant une température supérieure à l'ambiante entraîne alors une oxydation thermique de la couche de TiN.

Les mesures XPS sont par ailleurs effectuées en différents points le long du rayon de la plaque ayant reçu un traitement plasma. Contrairement aux analyses effectuées sur un échantillon oxydé naturellement (figure 3.12) où l'on observait une plus forte oxydation en centre qu'en bord de plaque, on n'observe pas dans ce cas de différence notable au niveau des spectres XPS du  $Ti_{2p}$  obtenus pour les différents points, comme l'illustre la figure 4.5.

	Ti total	TiO	TiON	TiN	N	O	C	F
as dep	33,97	15,4	59,3	25,4	41,38	20,94	3,65	0,06
plasma	32,34	49,1	21,6	29,4	23,06	39,42	2,72	2,45

TABLEAU 4.1 – Répartition élémentaire dans la couche de TiN avec et sans plasma oxydant.

Des analyses XRR (tableau 4.2) ont par ailleurs permis de mesurer l'épaisseur d'oxyde après plasma. Les résultats sont là aussi en corrélation avec ceux obtenus par XPS, avec une couche de  $TiO_2$  en surface d'environ 20 Å d'épaisseur, soit une oxydation plus importante que pour l'oxyde natif, d'environ 14 Å (cf. partie 3.2.1). Par ailleurs, l'épaisseur de couche oxydée est la même sur toute la plaque, sans différences notables entre bord et centre.

Distance au centre de plaque (mm)	0	75	147
Epaisseur d'oxyde (Å)	20,5	20	20

TABLEAU 4.2 – Epaisseur de la couche de  $TiO_2$  surfacique d'un TiN après plasma  $N_2$

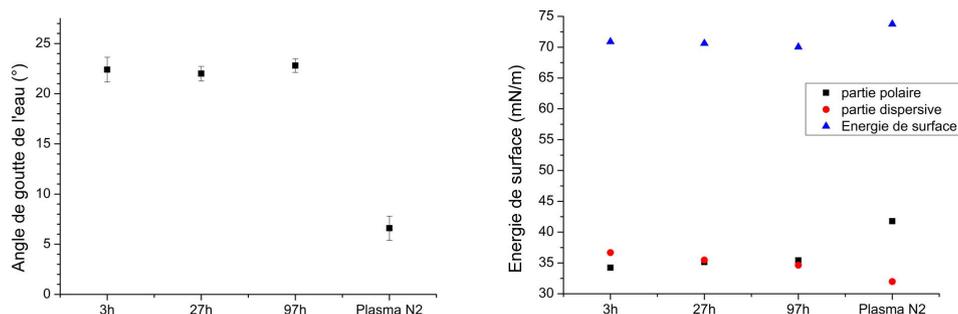
Ces analyses montrent donc bien la forte oxydation du matériau après plasma. Dans le cas où l'oxydation du TiN serait responsable de l'amélioration de l'adhérence de la bicouche dBARC / résine, l'application de ce plasma préalablement aux

#### 4.1. INFLUENCE DE L'ÉTAT DE SURFACE DU TIN SUR L'ADHÉRENCE DES RÉSINES

étapes de lithographie serait un moyen simple à mettre en œuvre pour améliorer la tenue à la gravure chimique des motifs.

Des analyses similaires à celles effectuées au chapitre 3 sur le TiN de référence ont par ailleurs été réalisées sur ce TiN oxydé après plasma, afin de caractériser l'évolution de l'énergie de surface de ce matériau.

Les résultats, détaillés sur la figure 4.6(a) font apparaître que l'application du plasma  $N_2$  entraîne un changement de l'état de surface du TiN et accentue encore plus l'hydrophilie du matériau, avec une valeur autour de  $6^\circ$ , contre  $20^\circ$  pour le TiN post dépôt. Cette amélioration du mouillage du matériau peut être expliquée par l'oxydation qu'entraîne le plasma. Plusieurs études [79,80] ont en effet proposé qu'une oxydation entraînait l'évacuation de composés organiques hydrophobes et ainsi améliorait le mouillage du  $TiO_2$ .



(a) Mesures de l'angle de contact d'une goutte d'eau sur les différentes surfaces de TiN.

(b) Evolution de l'énergie de surface et de ses composantes polaire et dispersive.

FIGURE 4.6 – Variations des valeurs d'angle de goutte de l'eau et d'énergie de surface du TiN en fonction des différents traitements. Sans traitement HMDS.

Les variations observées au niveau du mouillage de ces surfaces apparaissent aussi pour les paramètres d'énergie de surface. L'application du plasma  $N_2$  entraîne une augmentation de la partie polaire, une diminution de la partie dispersive et ainsi une énergie de surface légèrement plus élevée, aux alentours de  $74 \text{ mN/m}$ .

#### Impact de l'oxydation post plasma sur le décollement des motifs

Pour étudier l'influence de ce traitement oxydant sur la tenue à la gravure des motifs de l'empilement dBARC / résine, on procède donc à l'application sur un TiN fraîchement déposé du plasma  $N_2$ , que l'on fait suivre par l'étape de lithographie et un traitement SC1 « standard » de 180 s. La tenue à la gravure de cet échantillon

## CHAPITRE 4. INFLUENCE DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES DE PROCÉDÉ SUR L'ADHÉRENCE DES RÉSINES

---

est comparée à celle d'un échantillon de référence sans traitement post dépôt métallique et avec un temps d'attente d'au moins 18 h (38 h) entre dépôt métallique et lithographie.

La figure 4.7 représente dans chaque cas l'image d'un motif situé en position identique en centre de plaque. Dans le cas de la référence, aucun phénomène de décollement n'est visible et les motifs de résine ne présentent aucune marque particulière. En revanche, dans le cas de l'oxydation plasma du TiN le décollement et l'endommagement des motifs apparaissent même avec le temps d'attente de 18 h. Loin d'avoir l'effet escompté, l'oxydation plasma de la surface entraîne donc une perte d'adhérence des motifs lors de la gravure chimique.

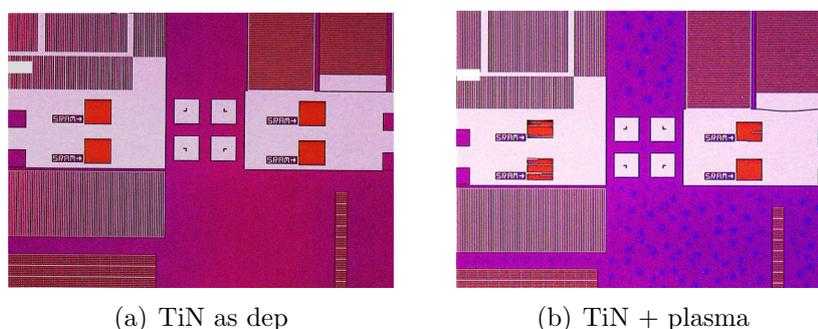


FIGURE 4.7 – Influence du plasma  $N_2$  appliqué au TiN sur la tenue à la gravure des motifs de résine.

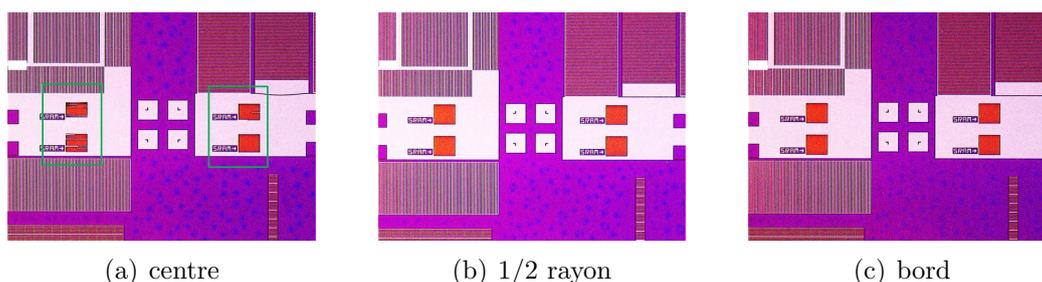


FIGURE 4.8 – Répartition spatiale en fonction de la position sur la plaque de la dégradation des motifs de résine sur TiN oxydé par plasma  $N_2$ , après gravure chimique SC1 de 180 s.

On constate par ailleurs sur les échantillons traités par plasma  $N_2$  avant lithographie une non uniformité du décollement des motifs post gravure humide en fonction de la position sur la plaque (figure 4.8), avec notamment un début de décollement apparaissant sur les motifs "SRAM" en centre de plaque (figure 4.8(a)) mais pas sur

#### 4.1. INFLUENCE DE L'ÉTAT DE SURFACE DU TIN SUR L'ADHÉRENCE DES RÉSINES

---

les autres points de référence. On notera cependant que cette non uniformité est sensiblement moins prononcée que celle observée pour les échantillons de référence sans plasma, présentée en partie 3.1.1. Ceci peut être dû à l'uniformité de l'oxydation obtenue en surface du TiN après plasma.

Afin d'évaluer l'influence de ce traitement plasma sur le greffage du dBARC avec la couche de carbone résiduel, on procède de façon analogue aux études faites en partie 4.1.1 sur l'influence de la température de recuit du dBARC. Ainsi, on procède à l'étalement de l'empilement dBARC / résine en pleine plaque sur une surface de TiN avec et sans plasma  $N_2$ . Pour les surfaces sans traitement, l'étalement est par ailleurs fait avec différents temps d'attente entre dépôt du TiN et lithographie. Le retrait par solvant de la bicouche de polymères est ensuite effectué sur tous les échantillons. Les résultats sont présentés sur la figure 4.9. On remarque que la quantité de carbone restée greffée à la surface du TiN après solvant est plus importante pour les échantillons n'ayant pas reçu de traitement plasma, avec un pourcentage atomique autour de 48 %, contre 44 % après oxydation. Cette diminution montre logiquement une tenue inférieure de la couche polymérique sur le TiN après traitement plasma, et est en accord avec les expériences montrant une tenue inférieure des motifs lors de la gravure humide sur ce type de surfaces (figure 4.7). Ces variations de quantité de carbone greffée ne peuvent cependant pas expliquer les variations au niveau de l'adhérence constatées entre échantillons avec ou sans temps d'attente de 18 h : on n'observe en effet pas de variations significatives au niveau du greffage sur les surfaces de TiN avec 3 temps d'attente différents, celui-ci tendant même à diminuer légèrement quand on augmente la durée entre dépôt métallique et lithographie.

#### **Impact de l'oxydation post plasma sur la vitesse de gravure du TiN**

Les analyses présentées précédemment ont donc montré de fortes différences au niveau de l'état de surface du matériau, que celui-ci ait subi une oxydation naturelle à l'air ambiant, ou après application d'un plasma de gravure. L'oxydation est notamment bien plus prononcée sur les échantillons traités par ce plasma  $N_2$ , et l'épaisseur de couche oxydée homogène sur toute la plaque, contrairement au cas de l'oxydation naturelle où l'épaisseur de la couche de  $TiO_2$  est plus importante en centre de plaque qu'en bord. Au niveau du décollement des motifs de résine, des différences de comportement entre centre et bord de plaque ont par ailleurs été observées dans les deux cas, l'arrachage des motifs étant dans chaque cas plus marqué en centre de plaque qu'en bord.

On cherche donc à déterminer s'il existe une corrélation entre la non-uniformité de ces décollements et la vitesse de gravure, l'hypothèse étant qu'une gravure plus efficace favorise l'attaque par les flancs des motifs de résine et entraîne donc un risque accru de décollement.

## CHAPITRE 4. INFLUENCE DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES DE PROCÉDÉ SUR L'ADHÉRENCE DES RÉSINES

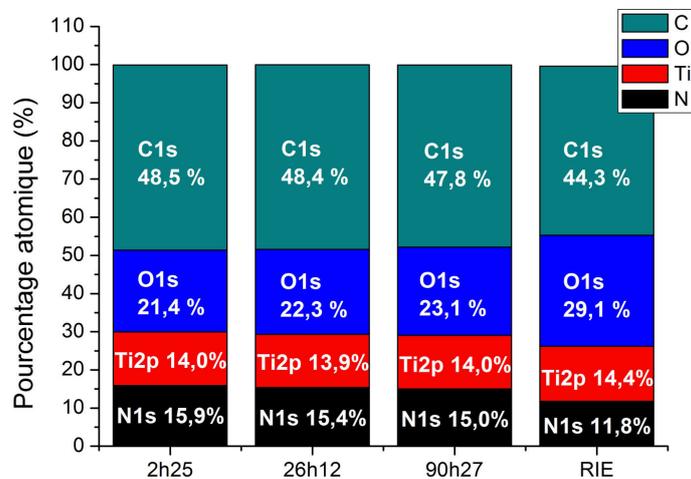


FIGURE 4.9 – Evolution de la composition élémentaire de l'empilement TiN / résidu carboné en fonction de l'état de surface du TiN.

On pratique donc des mesures de quantité de TiN gravée après gravure SC1 en différents points sur la plaque par XRF, pour des échantillons ayant reçu ou non un traitement par plasma  $N_2$  post dépôt métallique. L'épaisseur initiale du film de TiN de ces échantillons est de 100 Å, et la durée de gravure de 120 s. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.10.

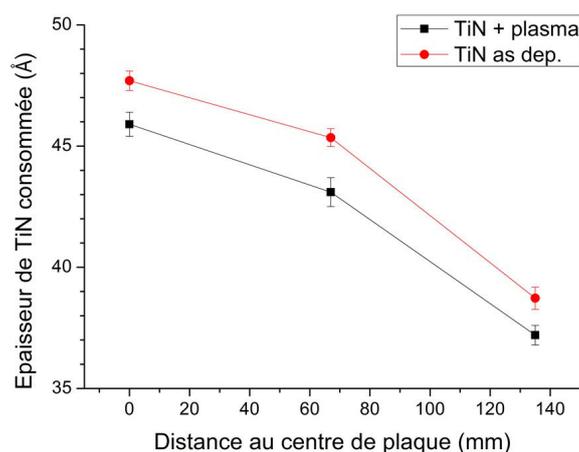


FIGURE 4.10 – Mesure de la quantité de TiN consommée après 120 s de gravure SC1 pour des échantillons ayant reçu ou non une oxydation après plasma  $N_2$ . Sans traitement HMDS.

## 4.1. INFLUENCE DE L'ÉTAT DE SURFACE DU TIN SUR L'ADHÉRENCE DES RÉSINES

---

Le même comportement est alors observé dans chaque cas, avec une gravure plus importante en centre qu'en bord de plaque bien que l'oxydation du matériau soit plus homogène après plasma. La quantité de matériau consommée légèrement inférieure après traitement plasma peut s'expliquer par l'épaisseur de  $TiO_2$  en surface plus importante que dans le cas de l'oxydation naturelle (20 Å contre 11 Å), or des études ont montré une vitesse de gravure par le SC1 du TiN légèrement supérieure à celle du  $TiO_2$  [66].

### 4.1.3 Influence de la promotion d'adhérence

Comme illustré dans le chapitre 1 (partie 1.4.2), l'utilisation de traitements de promotion d'adhérence sur les surfaces de dioxyde de silicium préalablement aux étapes d'étalement de résine revêt une importance primordiale. Le greffage en phase vapeur de molécules « promotrices d'adhérence » telles que l'Hexamethyldisilazane est ainsi largement répandu, et intégré directement aux équipements de lithographie. L'apparition de nouveaux matériaux et notamment l'intégration à base de grilles métalliques vient bouleverser la problématique de l'adhérence des résines en général, et des traitements HMDS en particulier. En effet, en changeant le substrat on modifie l'action qu'aura le traitement de promotion d'adhérence, et il s'avère donc nécessaire d'évaluer l'efficacité des traitements sur les nouveaux matériaux.

On a par ailleurs vu précédemment que l'application d'un traitement plasma oxydant sur le TiN dégradait l'adhérence des résines sur celui-ci. Pour ces résultats, la lithographie avait été effectuée de manière « standard », en incluant donc une étape de traitement par HMDS. On cherche donc à déterminer si cette perte d'adhérence est due à un greffage insuffisant des molécules d'HMDS en surface. Afin de déterminer l'impact du prétraitement HMDS sur l'adhérence des motifs de résine sur TiN lors de gravures humides, on procède à un étalement des polymères sur différentes surfaces :

- Une référence de TiN après dépôt et temps d'attente de plus de 18 h et traitement HMDS.
- Un TiN après dépôt et temps de plus de 18 h sans traitement HMDS.
- Un TiN oxydé par plasma  $N_2$  avec traitement HMDS.
- Un TiN oxydé par plasma  $N_2$  sans traitement HMDS.

L'étape de lithographie se fait à la fois avec une exposition « standard » et minimale, afin d'étudier l'influence du traitement HMDS à la fois sur le décollement des motifs et l'endommagement des motifs de résine. Par ailleurs, des analyses ToF-SIMS sont effectuées sur les différents types de surfaces, afin d'évaluer leur influence sur le greffage des groupements  $Si - (CH_3)_3$ .

### Impact du traitement HMDS sur la dégradation des motifs post gravure humide

Les différents échantillons reçoivent un traitement SC1 de 180 s. L'endommagement des motifs en centre de plaque sur les échantillons avec et sans motifs est présenté sur la figure 4.11.

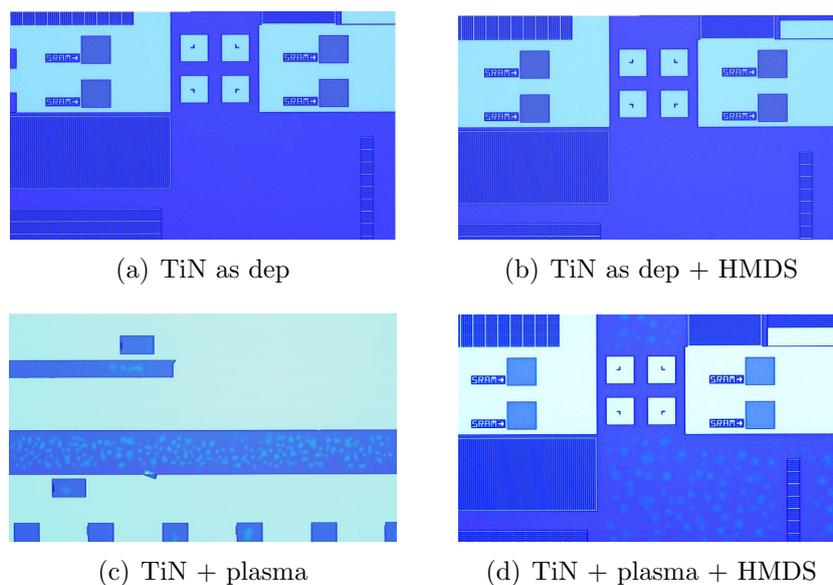


FIGURE 4.11 – Influence du traitement HMDS de promotion d'adhérence sur des échantillons avec substrat TiN oxydé par plasma ou non. Traitement SC1 de 180 s après lithographie.

Pour les échantillons sur TiN après dépôt (figures 4.11(a) et 4.11(b)), on remarque un comportement à la gravure similaire dans les deux cas, qu'un traitement HMDS ait été appliqué ou non.

Pour ce qui est des échantillons avec TiN oxydé après plasma, le comportement est là bien différent. En effet, dans le cas de l'échantillon oxydé sans traitement HMDS (figure 4.11(c)), on assiste à un arrachage massif des motifs après gravure chimique. En revanche, pour le même type d'échantillon ce traitement HMDS permet de maintenir l'adhérence de la majeure partie des motifs, bien que certains signes de dégradation apparaissent, comme la présence de marques dans les zones non exposées (figure 4.11(d)).

Dans le cas des échantillons avec de la résine « pleine plaque » déposée sur le TiN, le comportement est similaire : pour les échantillons oxydés par plasma l'absence de traitement HMDS entraîne une dégradation bien plus importante pour des durées de traitement analogues, avec la nette apparition de marques circulaires dans la résine. En revanche, et de manière analogue aux échantillons ayant subi une expo-

#### 4.1. INFLUENCE DE L'ÉTAT DE SURFACE DU TIN SUR L'ADHÉRENCE DES RÉSINES

---

sition, l'HMDS n'a pas d'impact visible sur la morphologie des échantillons déposés sur TiN après dépôt et temps d'attente.

On cherche donc dans la partie suivante à établir une éventuelle corrélation entre l'adhérence des motifs sur ces différentes surfaces et le greffage des molécules de HMDS sur celles-ci préalablement à l'étape de lithographie.

##### Analyse du greffage de surface de HMDS

On a vu dans le paragraphe précédent les différences d'impact du traitement HMDS en fonction de la surface de TiN. Il est donc important d'évaluer le greffage des groupements  $Si - (CH_3)_3$  sur ces surfaces. On se base alors sur des analyses de greffage par ToF-SIMS similaires à celles effectuées en partie 3.2.3, et l'on cherche à détecter l'ion  $C_3H_9Si^+$ , caractéristique des groupements greffés sur la surface après traitement HMDS.

On applique donc dans ce cas uniquement le prétraitement HMDS sans effectuer les étapes de lithographie ultérieures. Les analyses sont effectuées sur les échantillons suivants :

- TiN avec temps d'attente de 90 h avant un traitement HMDS
- TiN avec plasma  $N_2$  et traitement HMDS.

Des analyses sont par ailleurs effectuées en centre et bord de plaque, afin d'évaluer l'uniformité du greffage sur la plaque.

La figure 4.12 reprend les résultats de greffage d'ions  $C_3H_9Si^+$  obtenus au chapitre 3 (partie 3.2.3) et y ajoute la valeur de greffage pour la surface de TiN oxydée par plasma. Tout d'abord, il est à noter que même la plaque de référence n'ayant pas subi de traitement HMDS présente une quantité non négligeable d'ions  $C_3H_9Si^+$  à sa surface. Ceci est probablement dû à une légère contamination dans le FOUP avec les plaques ayant reçu ce traitement. L'application de la HMDS rend la quantité d'ions  $C_3H_9Si^+$  détectée sur les surfaces de 3 à 6 fois plus importante. Un effet du temps d'attente est visible sur le greffage de ces ions : plus le temps d'attente entre les étapes de dépôt métallique et de HMDS est important, plus la quantité d'ions  $C_3H_9Si^+$  greffée est grande. Pour une surface oxydée par plasma, cette quantité d'ions greffée augmente encore, avec un ratio de 1,51 (comparé à celui de 1,13 obtenu pour un échantillon de TiN sans traitement post dépôt).

Ces analyses montrent donc que plus le TiN est oxydé, que ce soit par une oxydation naturelle à l'environnement de la salle blanche ou après plasma, plus les groupements  $Si - (CH_3)_3$  sont greffés à sa surface.

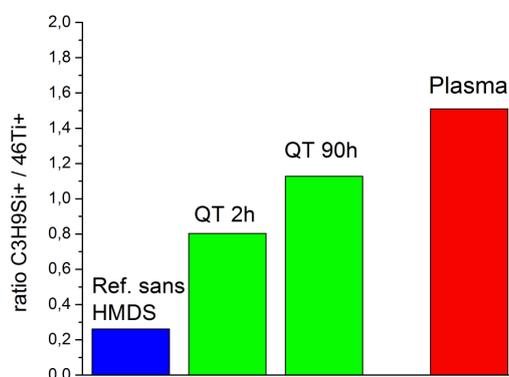


FIGURE 4.12 – Quantité de groupements  $C_3H_9Si^+$  greffés en centre de plaque en fonction de la nature de la surface de TiN.

Des analyses XPS sont par ailleurs menées pour évaluer l'influence de la promotion par HMDS sur le greffage du dBARC sur les surfaces de TiN sans traitement (temps d'attente  $> 18$  h) et après oxydation post plasma. De manière analogue aux analyses présentées en figure 4.9, un solvant est appliqué après lithographie sur l'empilement dBARC / résine, laissant une couche greffée en surface du TiN dont on étudie la composition. Ces analyses sont présentées en figure 4.13. Comme précédemment, on retrouve une quantité de carbone inférieure sur les échantillons ayant reçu un traitement plasma, et la présence d'HMDS ne modifie pas sensiblement la quantité de carbone greffé (légère diminution). Ceci est en accord avec les études montrant que l'HMDS n'a pas pour effet d'améliorer l'adhésion mécanique entre surface et polymère, mais que son rôle est de repousser les espèces susceptibles de graver le matériau sous-jacent. On peut émettre dans ce cas l'hypothèse que la présence d'HMDS sur certains sites réactifs de la surface empêche la formation de liaisons fortes entre TiN et dBARC, non solubles par le solvant utilisé, ce qui entraîne un pourcentage atomique de carbone légèrement inférieur sur les surfaces ayant reçu le traitement HMDS.

En plus du greffage des groupements  $Si - (CH_3)_3$ , il est cependant nécessaire de s'interroger sur l'efficacité de ce traitement pour rendre les surfaces plus hydrophobes. On procède alors à des mesures d'angle de goutte sur des échantillons de TiN avec et sans plasma  $N_2$ , ayant reçu ou non un traitement HMDS. Les résultats sont répertoriés dans le tableau 4.3.

Ces résultats montrent donc que le traitement HMDS n'a pas d'impact majeur sur la valeur d'angle de goutte de l'eau pour une surface de TiN non traitée par plasma, avec une différence d'angles de goutte d'environ  $5^\circ$ . En revanche, ce même

#### 4.1. INFLUENCE DE L'ÉTAT DE SURFACE DU TIN SUR L'ADHÉRENCE DES RÉSINES

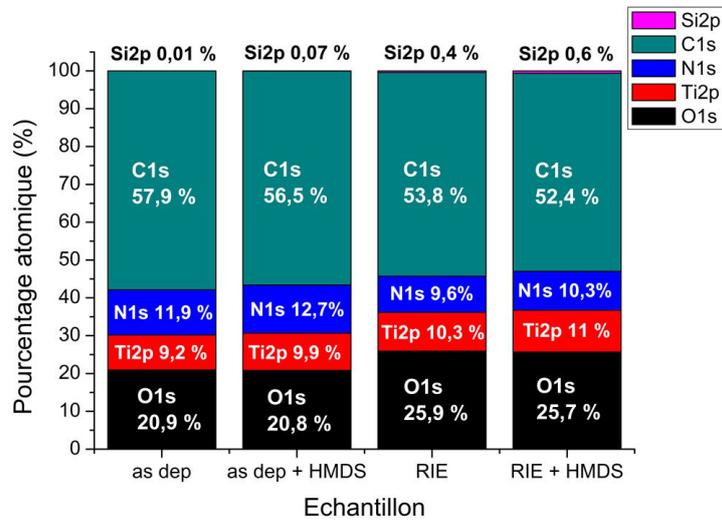


FIGURE 4.13 – Evolution de la composition élémentaire de l'empilement TiN / résidu carboné en fonction de l'état de surface du TiN et de la présence ou non d'HMDS.

Echantillon	Angle de goutte (°)
TiN ref	22,8
TiN + HMDS	27,2
TiN + plasma $N_2$	< 5
TiN + plasma $N_2$ + HMDS	27,0

TABLEAU 4.3 – Impact du traitement HMDS sur l'hydrophobicité des surfaces de TiN.

traitement permet de rendre la surface extrêmement hydrophile du TiN traité par plasma  $N_2$  nettement plus hydrophobe, avec un angle de goutte de  $27^\circ$ , contre  $5^\circ$  avant traitement.

Ces différences d'impact du même traitement HMDS sur l'angle de goutte des deux surfaces de TiN expliquent donc probablement les différences constatées au niveau de l'adhérence des motifs de résine durant la gravure humide SC1.

#### Impact du traitement HMDS sur la vitesse de gravure du TiN par SC1

Les résultats précédents ont montré que dans le cas de surface de TiN avec temps d'attente de 18 h avant la lithographie, la présence de HMDS n'avait pas d'impact décisif, l'ensemble de l'empilement métallique pouvant être gravé sans engendrer de dégradation des motifs de résine en l'absence de ce prometteur d'adhérence. On

## CHAPITRE 4. INFLUENCE DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES DE PROCÉDÉ SUR L'ADHÉRENCE DES RÉSINES

---

peut alors se demander si dans le cas du TiN, l'HMDS joue un rôle quelconque sur la surface. Un moyen simple de s'assurer de son action est de mesurer la vitesse de gravure du TiN sur des surfaces ayant reçues ou non un traitement HMDS. Il suffit alors de procéder sur des surfaces ayant reçues ou non une promotion d'adhérence à une gravure chimique de même durée (60 s de SC1), puis de mesurer la quantité de TiN consommée. Les résultats, présentés dans le tableau 4.4 montrent que sur des surfaces de TiN après dépôt la promotion d'adhérence HMDS joue bien un rôle, une moindre quantité de TiN étant gravée pour des échantillons ayant été traités par vapeur d'HMDS. Le retard à la gravure est alors d'environ 2 Å.

Echantillon	Epaisseur de TiN consommée (Å)
TiN as dep	29,8
TiN + HMDS	27,7

TABLEAU 4.4 – Mesures XRF de l'impact du traitement HMDS sur la consommation du TiN par 60 s de gravure SC1.

Ces expériences ont donc montré que le faible impact du traitement HMDS sur l'adhérence des résines sur TiN après dépôt n'était pas dû à des différences de greffage des groupements  $Si - (CH_3)_3$  sur les différentes surfaces étudiées, celui-ci étant par ailleurs relativement homogène sur les plaques.

De manière générale, le traitement HMDS n'impacte pas la composante "mécanique" de l'adhésion, symbolisée par le greffage d'une couche carbonée en surface du TiN. Ce greffage est moins important après oxydation de la surface par plasma, et l'adhérence des motifs est donc plus faible. En revanche, l'HMDS entraîne une modification de la polarité de la surface et de son caractère hydrophobe, avec un effet très prononcé sur les échantillons oxydés par plasma. C'est cette diminution de la polarité de la surface qui explique les différences de comportement à la gravure obtenues au niveau des figures 4.11(c) et 4.11(d), et permet de partiellement compenser l'action néfaste de l'oxydation par plasma sur la tenue des motifs.

### 4.1.4 Influence des traitements chimiques du TiN pré lithographie

Les analyses réalisées précédemment montrent que l'état de surface du TiN subit des variations en fonction du temps (oxydation à l'air ambiant) ou de traitements plasma. Ces modifications causent des variations dans la capacité des résines photosensibles à rester en place lors de gravures humides. On cherche donc à déterminer si en modifiant la surface du TiN juste après son dépôt il est possible de rendre cette surface plus favorable à l'adhérence de résine. Différents traitements chimiques sont donc appliqués sur la surface après dépôt, puis les étapes de lithographie (y compris

#### 4.1. INFLUENCE DE L'ÉTAT DE SURFACE DU TIN SUR L'ADHÉRENCE DES RÉSINES

---

le traitement HMDS) sont effectuées en gardant un temps d'attente minimal avec le dépôt du TiN. Ces traitements sont répartis en trois catégories :

- Oxydants : Eau ozonée ( $DIO_3$ ), SC1
- Désoxydant : HF
- « Neutres » : Eau déionisée (EDI),  $NH_4OH$

Une gravure SC1 de 180 s est par la suite appliquée sur ces plaques post lithographie. L'action de ces différentes solutions sur l'adhérence des motifs est comparée avec des références sans traitement chimique, mais avec des temps d'attente court (3 h) et long (30 h). Les concentrations et durées de ces différents traitements sont détaillées dans le tableau 4.5.

Solution	Concentration	durée
SC1	1/1/100	30 s
$DIO_3$	20 mg/L	30 s
HF	0,5%	80 s
EDI	NA	60 s
$NH_4OH$	29 %	30 s

TABLEAU 4.5 – Descriptif des différents traitements de surface apportés au TiN

La figure 4.14 montre l'impact sur les échantillons décrits ci-dessus du traitement SC1 « standard » de retrait de l'empilement métallique. On constate que le seul échantillon non endommagé est la référence de TiN avec temps d'attente de 18 h. Aucun des traitements chimiques effectués n'a permis d'améliorer l'adhérence des motifs de résine si le temps d'attente est inférieur à 18 h.

Afin d'évaluer l'impact de ces différents traitements sur la surface de TiN, des analyses XPS ont été effectuées sur ces échantillons immédiatement après l'application de solution chimique, et comparées à des échantillons de référence avec différents temps d'attente post dépôt métallique. La figure 4.15(a) montre la répartition élémentaire dans la couche de TiN pour les différentes conditions étudiées. On remarque en premier lieu que les traitements dits "oxydants" n'entraînent pas un état d'oxydation supérieur à celui de la couche de TiN oxydée à l'air. Cette oxydation naturelle se traduit notamment par une diminution de la quantité d'azote et une augmentation de celle d'oxygène dans la couche. Le traitement HF en revanche entraîne une forte désoxydation, et ramène les pourcentages atomiques à des niveaux comparables à ceux observés juste après dépôt du métal. La figure 4.15(b) montre l'évolution des pourcentages des différentes composantes du pic de  $Ti_{2p}$ . Ici aussi, on constate que l'oxydation maximale se traduit pour une oxydation naturelle, pour laquelle l'aire

## CHAPITRE 4. INFLUENCE DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES DE PROCÉDÉ SUR L'ADHÉRENCE DES RÉSINES

du pic de  $TiO_2$  est la plus importante.

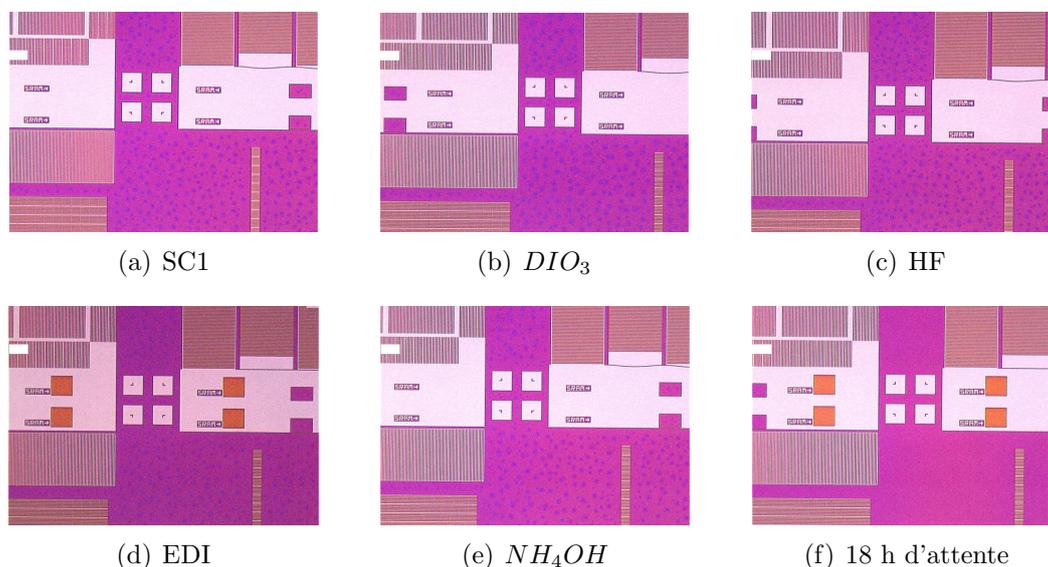
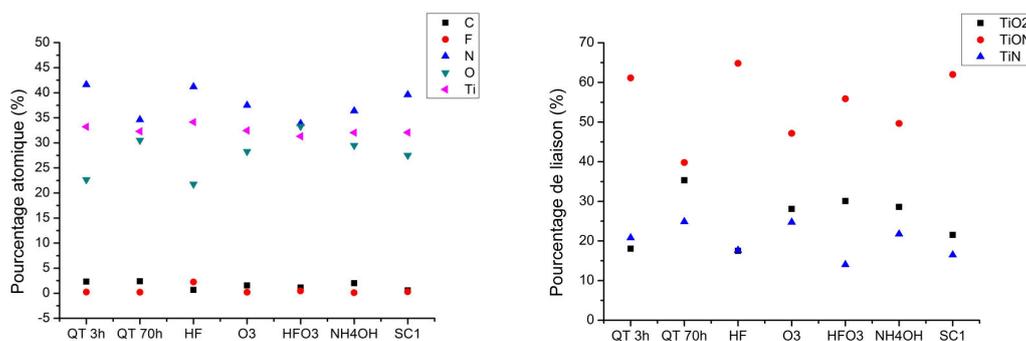


FIGURE 4.14 – Vue des différents échantillons après gravure SC1 de 180 s. 3 h de temps d'attente entre dépôt TiN et lithographie, avec différents traitements chimiques entretemps.



(a) Répartition de la composition élémentaire de la couche de TiN en fonction des différents traitements chimiques.

(b) Répartition des composantes du pic de TiN en fonction des différents traitements chimiques.

FIGURE 4.15 – Analyses XPS des différents types de surface de TiN étudiés.

On a donc vu dans cette partie que quel que soit le traitement effectué sur la surface de TiN préalablement à la lithographie, aucun ne conférerait aux motifs de résine une adhérence suffisante pour supporter la gravure de l'empilement métallique de 180 s de SC1. Encore une fois, seul le fait d'attendre 18h confère une adhérence suffisante aux motifs de résine.

### 4.1.5 Conclusions sur les modifications de surface du TiN

Les premières études menées montrent en premier lieu qu'une augmentation de la température de recuit du dBARC entraîne un meilleur greffage du carbone à la surface du TiN et ainsi une plus forte résistance à la gravure des motifs de résine.

Les différentes expériences menées dans un second temps afin de modifier de manière chimique ou par application d'un plasma la surface du TiN n'ont en revanche pas permis d'obtenir une meilleure adhérence de l'empilement dBARC / résine lors de la gravure SC1, et notamment de s'affranchir du temps d'attente de 18 h entre dépôt métallique et lithographie. La silylation des surfaces à l'aide d'HMDS ne joue par ailleurs pas de rôle majeur au niveau des surfaces de TiN post dépôt, la tenue des motifs à la gravure étant comparable que la surface ait reçu ou non ce traitement. Dans le cas du TiN oxydé après plasma dont la surface est fortement polaire et hydrophile, on note cependant un impact notable de la silylation sur l'adhérence des motifs durant la gravure, sans pour autant obtenir pour ces échantillons d'adhérence suffisante.

Enfin, on a par ailleurs pu observer quel que soit l'état de surface du TiN (oxydé ou non) de fortes variations dans la vitesse de gravure du matériau par la solution de SC1, celle-ci étant bien plus importante en centre de plaque. Ce phénomène pourrait notamment expliquer le décollement des motifs bien plus important en centre qu'en bord de plaque, en raison d'une attaque du TiN au niveau des flancs des motifs. Il n'apporte néanmoins pas d'explication à la plus forte adhérence des motifs sur substrat non traité au plasma  $N_2$ , la vitesse de gravure du film étant légèrement inférieure après oxydation plasma.

## 4.2 Corrélation entre dégazage et adhérence

Comme démontré au chapitre 3, la surface de TiN a une forte propension à dégazer de l'ammoniac. On cherche donc à déterminer s'il existe une corrélation directe entre dégazage et adhérence, et quel est le lien entre traitement de surface et dégazage. En raison de la forte quantité de plaques nécessaire (25) pour effectuer les analyses de dégazage IMS, il n'est pas possible d'analyser l'impact de chacun des traitements chimiques. Le choix est fait d'étudier l'action d'un traitement HF / eau ozonotée, dont l'action sur la surface de TiN sera d'alterner une désoxydation de la surface par le HF, suivie d'une oxydation à l'aide de l'ozone. L'analyse se déroule en plusieurs étapes :

- Dépôt de l'empilement par RF-PVD du TiN sur 25 plaques.
- Mesures régulières de la quantité de  $NH_3$  dégazée dans les premières heures suivant le dépôt métallique, jusqu'à stabilisation du dégazage.
- Application du traitement chimique  $HF/DIO_3$  sur les 25 plaques.

## CHAPITRE 4. INFLUENCE DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES DE PROCÉDÉ SUR L'ADHÉRENCE DES RÉSINES

---

- Mesures de dégazage immédiatement après le traitement chimique, puis plusieurs heures après.

La figure 4.16 montre l'évolution de la quantité de  $NH_3$  dégazée en fonction du temps et des différents traitements reçus par les plaques. Le comportement dans les heures suivant le dépôt métallique est le même que celui observé au chapitre 3, avec un fort dégazage dans les premières heures, suivi par une forte diminution puis une stabilisation de la quantité d'ammoniac dégazée au cours du temps. L'application du traitement chimique entraîne une reprise du dégazage du TiN, avec un niveau de  $NH_3$  mesuré dans le FOUP 1 h après traitement. En revanche, la couche retrouve assez rapidement (5 h après application de la solution) son niveau de dégazage d'origine.

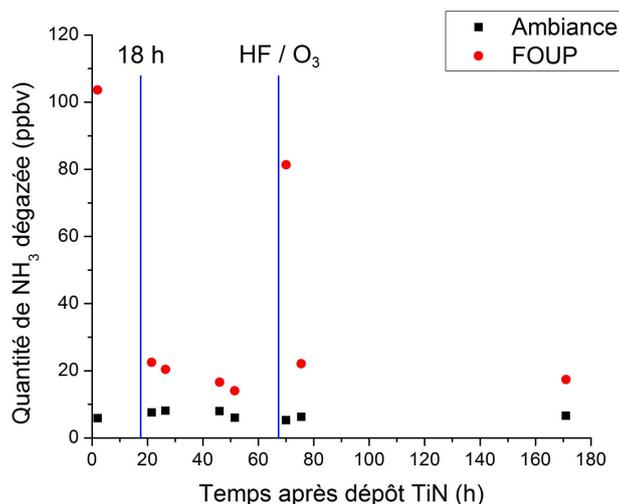


FIGURE 4.16 – Evolution de la quantité de  $NH_3$  dégazée dans le FOUP en fonction du temps d'attente et du traitement HF/ozone effectué sur les plaques

Le dégazage entraîné par l'injection d'eau ozonotée est probablement lié à l'oxydation que celle-ci entraîne sur la couche de TiN, entraînant une évacuation supplémentaire de l'azote de la couche. Afin de déterminer l'origine de la perte d'adhérence des motifs de résine, on procède à une injection de SC1 durant 180 s sur divers échantillons, résumés dans le tableau 4.6.

Une vue des motifs en centre de plaque après traitement sur ces échantillons est fournie sur la figure 4.17. Le premier constat est que si le temps d'attente entre traitement  $HF/DIO_3$  et étape de lithographie est inférieur à 18 h (échantillons 1 et 2), un décollement massif apparaît lors du traitement chimique. En revanche, si un temps d'attente supérieur à 18 h est respecté après l'étape de traitement chimique

### 4.3. IMPACT DE LA CONTAMINATION DES PLAQUES

Echantillon	Attente TiN - $HF/DIO_3$	Attente $HF/DIO_3$ - lithographie
1	1 h	1 h
2	80 h	1 h
3	34 h	66 h

TABLEAU 4.6 – Descriptif des différents échantillons étudiés avec traitement  $HF/DIO_3$ .

$HF$ /eau ozonotée, aucun décollement ou aucune dégradation des motifs n'est observable au niveau de l'échantillon (échantillon 3).

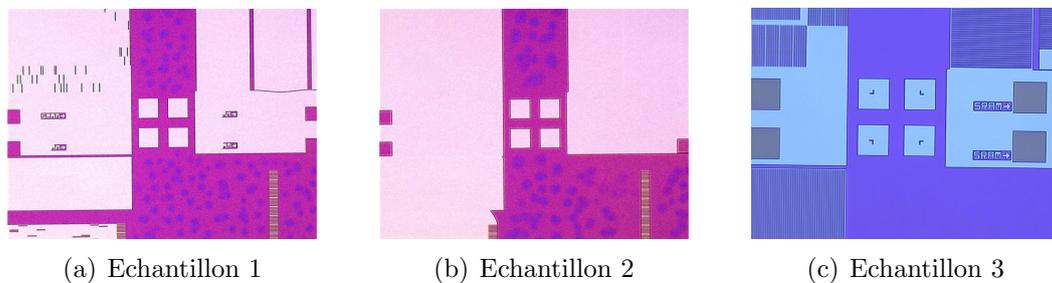


FIGURE 4.17 – Vue des motifs de résine de référence après traitement SC1 de 180 s sur les différents échantillons.

Ces résultats tendent donc à accréditer l'hypothèse selon laquelle la perte d'adhérence des motifs de résine est liée au dégazage d'ammoniac par la couche de TiN.

Des expériences ont été menées afin d'accélérer le dégazage de la couche de TiN après dépôt en lui appliquant un traitement thermique in situ dans l'équipement de dépôt (60 s à 200°C sous atmosphère Ar), puis en effectuant l'étape de lithographie sans temps d'attente (4 h entre les étapes de dépôt TiN et lithographie). Les résultats montrent un comportement similaire, avec un décollement massif des motifs de résine après un traitement SC1 de 180 s.

### 4.3 Impact de la contamination des plaques

Les études précédentes ont montré que le décollement des motifs était non seulement lié au temps d'attente post dépôt métallique, mais aussi à la position sur la plaque 300 mm, le décollement étant bien plus prononcé en centre qu'en bord de plaque dans tous les cas étudiés. Les analyses XPS effectuées sur les plaques de TiN après leur dépôt et résumées dans le chapitre 3 montrent par ailleurs qu'une contamination des plaques en fluor et en carbone apparaît avec la durée passée dans un FOUP, et que cette contamination est principalement localisée en bord de plaque,

## CHAPITRE 4. INFLUENCE DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES DE PROCÉDÉ SUR L'ADHÉRENCE DES RÉSINES

---

en raison de la proximité de ces zones avec les parois du FOUP. On peut alors émettre l'hypothèse que la contamination déposée sur les plaques serait à l'origine de l'augmentation de l'adhérence des motifs de résine sur TiN. Afin de vérifier cette hypothèse, deux solutions ont été envisagées :

- Stocker les plaques après dépôt dans un environnement à atmosphère contrôlée afin d'éviter au maximum une contamination, et tester la tenue à l'adhérence du TiN après un temps d'attente prolongé. On s'attend alors à un décollement massif.
- Contaminer volontairement les plaques en fluor et effectuer une lithographie directement après contamination, le tout dans un intervalle de temps le plus court possible. Dans ce cas, on s'attendrait à trouver une meilleure tenue à la gravure des motifs que sans contamination.

La première solution est privilégiée dans un premier temps, car elle permet en théorie la contamination en fluor et carbone simultanément, alors qu'une contamination volontaire ne pourrait se faire qu'avec un de ces deux éléments (typiquement du fluor).

Afin d'éviter au maximum la contamination des plaques, celles-ci sont stockées dans des armoires à atmosphère contrôlée et circulation d'azote ( $N_2$ ), et le FOUP périodiquement purgé. La purge du FOUP consiste à le placer dans une chambre à atmosphère contrôlée et basse pression, afin de désorber les espèces présentes sur les plaques. Après ce stockage, les plaques reçoivent les étapes d'étalement de dBARC et résine et d'exposition, et l'adhérence des motifs est comparée avec une référence de TiN stockée dans l'atmosphère de la salle blanche. Des mesures XPS sont effectuées sur des plaques « test » n'ayant pas subi de lithographie pour évaluer l'efficacité du stockage sous atmosphère neutre.

Les analyses XPS effectuées sur les surfaces de TiN ayant été purgées et stockées sous atmosphère inerte sont détaillées en figure 4.18. Globalement, on constate en premier lieu que contrairement à l'effet recherché, la contamination en carbone et en fluor est plus importante sur les plaques après les étapes successives de purge que sans. Pour ces deux éléments, la contamination est toujours plus importante en bord de plaque qu'au centre, et ce quelles que soient les conditions de stockage des FOUPs. En analysant le pic de  $C_{1s}$ , on constate par ailleurs que les liaisons formées ne sont pas les mêmes selon que la plaque de TiN ait été purgée ou non : avec une contamination « naturelle » on note la présence principalement de liaisons C-O, situées autour de 286 eV, alors qu'après purge on assiste à la formation de liaisons C-C, dont le pic est identifiable autour de 284 eV. Pour ce qui est du pic du fluor, il n'est dans ce cas pas possible d'identifier différentes composantes, en revanche on remarque que la purge entraîne une contamination mieux répartie sur l'ensemble de la plaque, et notamment en centre.

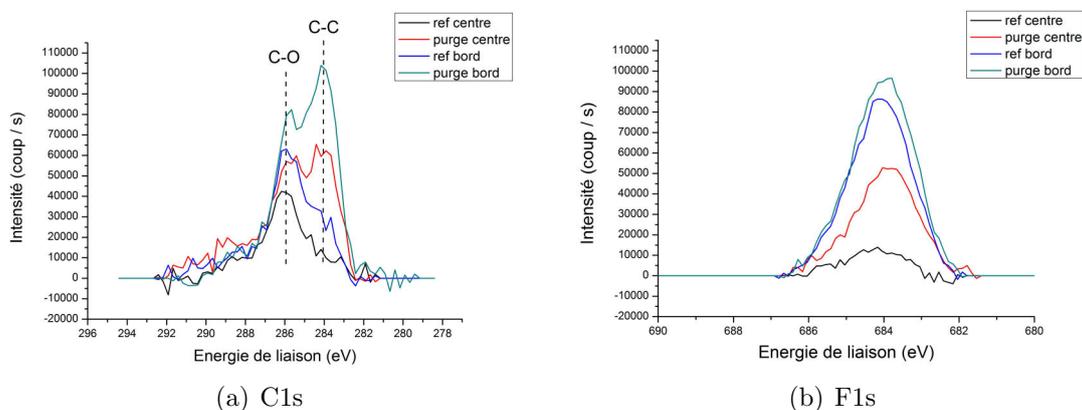


FIGURE 4.18 – Analyses XPS de la contamination en carbone (a) et fluor (b) de la surface de TiN avec et sans étapes de purge successives.

Une explication pour ce phénomène est que l'étape de purge du FOUP entraîne certes la désorption des espèces contaminantes au niveau des plaques, mais aussi au niveau des parois du FOUP. Ces contaminants, tels que le fluor ou le carbone, vont alors se redéposer sur les plaques, et engendrer une contamination supplémentaire de celles-ci. La variation de la nature de la contamination organique peut quant à elle venir du fait que la purge entraîne la désorption de composés organiques légers, ce qui pourrait augmenter la réactivité de la surface.

Ainsi, le traitement de purge effectué sur les plaques de TiN préalablement à la lithographie entraîne une contamination supplémentaire, contrairement à l'effet recherché initialement, l'idée de départ étant que la contamination des plaques favorise l'adhérence. Les tests de décollement effectués en dispensant un traitement SC1 sur ces surfaces et celles de référence (toutes deux après une attente de plus de 18 h après dépôt du métal) ne se montrent donc pas concluants, avec un comportement analogue dans les deux cas (figure 4.19), sans décollement des motifs.

On choisit alors de contaminer volontairement les surfaces. Pour cela, on entrepose les plaques directement après dépôt dans un FOUP de production « sale », dans lequel se trouvaient des plaques ayant subi un plasma de gravure à base de fluor. Ce FOUP entraîne donc une forte contamination en fluor des plaques dans un temps limité, comme le montrent les analyses XPS réalisées sur des plaques de TiN stockées pendant 2 h dans ce type de FOUP, présentées en figure 4.20. La contamination ne se fait pas uniformément sur les deux composantes du pic de  $F_{1s}$ , à 684,3 eV pour F-Ti et 688,7 eV pour F-C [81]. En effet, alors qu'on observe peu de variations de l'aire de la composante de fluorocarbure, l'essentiel de la contamination se fait par une augmentation du nombre de liaisons F-Ti. Le greffage se fait

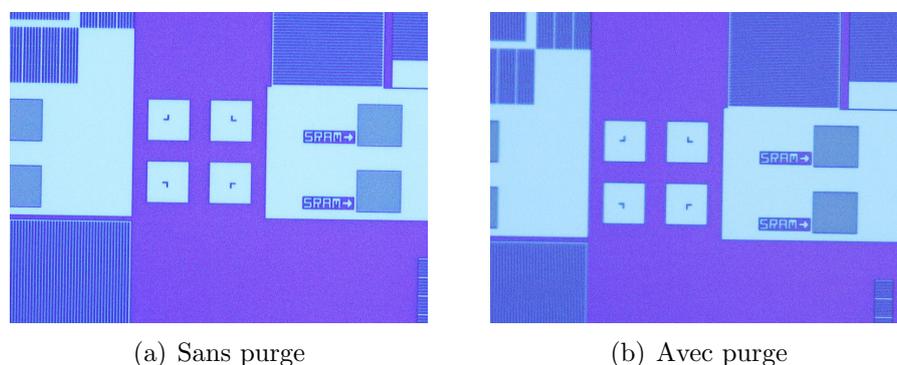


FIGURE 4.19 – Motifs de référence en centre de plaque après 210 s de gravure SC1 pour des plaques de TiN de référence (a) et ayant reçu un stockage en atmosphère inerte et des purges sous vide (b). Même intervalle de 48 h entre dépôt TiN et lithographie.

donc principalement sur le titane de surface.

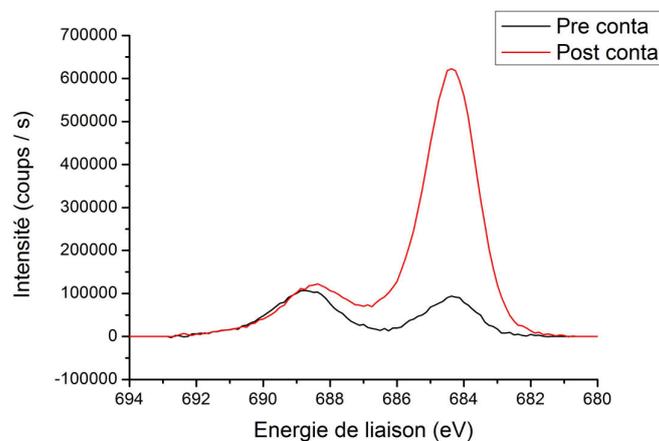


FIGURE 4.20 – Analyse XPS du pic de fluor en centre d'une plaque de TiN avant et après contamination.

Après contamination de ces plaques, l'étape de lithographie est effectuée en gardant un temps d'attente global avec le dépôt métallique inférieur à 18 h (9 h). Un traitement SC1 de 180 s est par la suite appliqué sur ces plaques avec motifs de résine, pour déterminer l'impact de la contamination en fluor sur le phénomène de lift-off. L'influence de cette gravure chimique est montrée sur la figure 4.21. On constate un comportement similaire pour les échantillons dont la surface de TiN a été contaminée ou non, avec le début du décollement de certaines lignes et l'apparition de marques dans les motifs de résine.

### 4.3. IMPACT DE LA CONTAMINATION DES PLAQUES

---

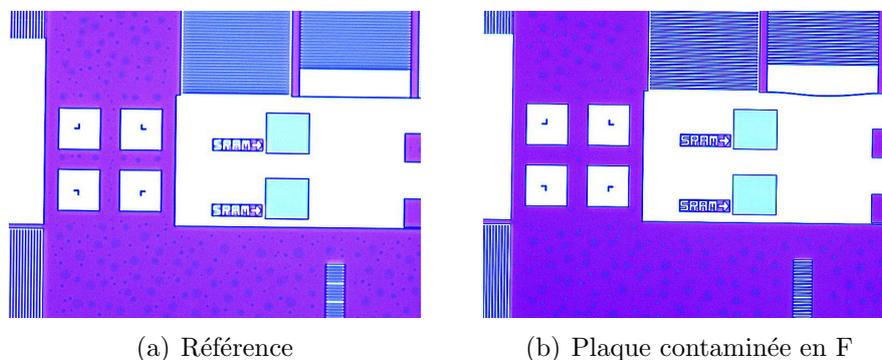


FIGURE 4.21 – Motifs de référence en centre de plaque après 180 s de gravure SC1 pour des plaques de TiN de référence (a) et ayant reçu une contamination additionnelle en fluor (b).

Les différentes expériences visant à augmenter ou diminuer la contamination en carbone et en fluor des plaques de TiN après dépôt n'ont ainsi pas montré d'action significative sur l'adhérence des motifs de résine sur TiN lors de gravure SC1. La présence ou non de contaminants sur la plaque ne semble donc pas être un facteur déterminant du phénomène de décollement de résines.

## 4.4 Etude de l'impact du mode de distribution de la solution de gravure chimique

Les études précédentes ont montré que quel que soit le traitement apporté à la surface de TiN (chimique, thermique ou plasma) et en l'absence de traitement quel que soit le temps d'attente entre les étapes de dépôt métallique et lithographie, la dégradation de l'adhérence des motifs de résine photosensible se fait de manière symétrique par rapport à l'axe de rotation de la plaque, du centre vers le bord. On peut donc émettre l'hypothèse que cette non-uniformité du décollement des motifs n'est pas due à des différences dans l'état de surface de la plaque recouverte de TiN.

Un autre élément pouvant expliquer la nature de cette non-uniformité est la nature même du mode de distribution de la solution de gravure sur la plaque lors de la gravure chimique. En effet, dans les équipements de traitements chimiques utilisés au cours de cette étude, la dispense des différentes solutions se fait au centre de plaques en rotation.

Plusieurs études ont montré l'impact de ce mode de distribution de la solution de gravure chimique sur l'uniformité de la gravure. Ainsi, des variations de la vitesse de rotation durant l'injection peuvent impacter la quantité de matériau gravée, comme illustré par Kaneko et al. avec la gravure du  $SiO_2$  par une solution de  $HNO_3$  et HF [82] ou par Staudegger et al. [83], avec dans ce cas un mélange d'acides fluorhydrique, nitrique, phosphorique et sulfurique, toujours sur  $SiO_2$ . Ces études montrent dans les cas considérés une augmentation de la vitesse de gravure avec la vitesse de rotation de la plaque, particulièrement dans la zone comprise entre le 1/2 rayon et le bord de plaque. L'explication avancée à ces phénomènes est dans ce cas que l'épaisseur de la couche de diffusion que les molécules de gravure (HF en l'occurrence), doivent traverser pour atteindre le  $SiO_2$  diminue fortement avec l'agitation de la solution. On cherche alors à déterminer si un phénomène semblable peut apparaître lors de la gravure du TiN par une solution SC1.

Il est alors nécessaire de caractériser l'écoulement du flux de liquide lors de l'injection de la solution de gravure, en fonction des différents paramètres expérimentaux.

Afin de modéliser l'écoulement du liquide lors du traitement chimique en équipement de gravure mono-plaquette, des simulations ont été menées en coopération avec Petr Vita de l'université de Leoben en Autriche. Les résultats de ces simulations ont par la suite permis d'orienter les paramètres expérimentaux à faire varier pour déterminer l'impact de l'écoulement des chimies de gravure sur la dégradation de l'adhérence des motifs de résine.

### 4.4.1 Simulation de l'écoulement des liquides

#### Modèle de calcul

Les simulations sont effectuées avec le logiciel OpenFOAM, à l'aide d'un modèle à 2 dimensions axisymétrique [84] [85]. Le choix de ce modèle plutôt qu'un modèle 3D est motivé par le fait qu'il permet de réduire considérablement le temps de calcul. La validité de ce modèle dans le cas d'une plaque en rotation a été vérifiée par Vita et al. [86]. Les résultats sont en accord avec ceux obtenus avec une simulation 3D. Le système considéré est celui d'une plaque de 300 mm de diamètre en rotation, sur laquelle est injecté un fluide par une dispense centrale. On considère le fluide Newtonien et incompressible. Son écoulement est alors décrit par les équations de Navier-Stokes (4.1) et de continuité (4.2) :

$$\rho \left( \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u}\mathbf{u}) \right) = -\nabla p + \rho \mathbf{g} + \nabla \cdot \underline{\mathbf{T}} + \mathbf{f} \quad (4.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (4.2)$$

Où  $\rho$ ,  $\mathbf{u}$ ,  $p$ ,  $\underline{\mathbf{T}}$  et  $\mathbf{f}$  représentent respectivement la masse volumique du fluide, la vitesse de l'écoulement, la pression, la contrainte de cisaillement et une somme de différentes forces. L'approximation de film mince permet, à l'aide de plusieurs hypothèses, de transformer ce problème à trois dimensions en un problème à deux dimensions à l'aide d'une intégration. Les hypothèses faites afin de réaliser cette intégration sont les suivantes :

- En raison de la très faible épaisseur du film considéré, on assume que la pression est constante sur toute l'épaisseur du film liquide.
- Le flux est considéré laminaire.
- La force centrifuge est prédominante dans le mouvement du fluide, ce qui permet de négliger la composante de vitesse dans la direction normale à la surface de la plaque.
- On néglige les interactions entre air et liquide à la surface du film.

Après ces différentes hypothèses, ne restent plus comme variables que l'épaisseur du film de liquide et la vitesse moyenne de celui-ci.

La simulation de l'écoulement se fait alors en utilisant la méthode des aires finies. Cette méthode est une spécialisation de la méthode des volumes finis, pour laquelle la dimension d'épaisseur des cellules volumiques est considérée nulle. La surface de la

## CHAPITRE 4. INFLUENCE DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES DE PROCÉDÉ SUR L'ADHÉRENCE DES RÉSINES

---

plaque est ainsi recouverte d'un réseau de cellules ou maillage. Dans chacune de ces cellules sont résolues les équations pour l'épaisseur de film et la vitesse moyenne. A partir de ces résultats, il est possible d'obtenir, en tous points de la plaque, des valeurs de :

- Vitesse moyenne de flux
- Epaisseur de film de liquide
- Contrainte de cisaillement
- Profil de vitesse en fonction de l'épaisseur du fluide

Un des points cruciaux pour la simulation de l'écoulement est donc l'établissement du maillage le plus approprié à l'étude du système. Lors de ces simulations, deux principaux modèles de réseau ont été utilisés :

- Un maillage à base de polyèdres, représenté sur la figure 4.22(a)
- Un maillage composé d'un très grand nombre de triangles en centre de plaque (5914 faces) et d'un réseau régulier plus relâché sur le reste de la plaque (10800 faces au total), représenté en figure 4.22(b) et 4.22(c).

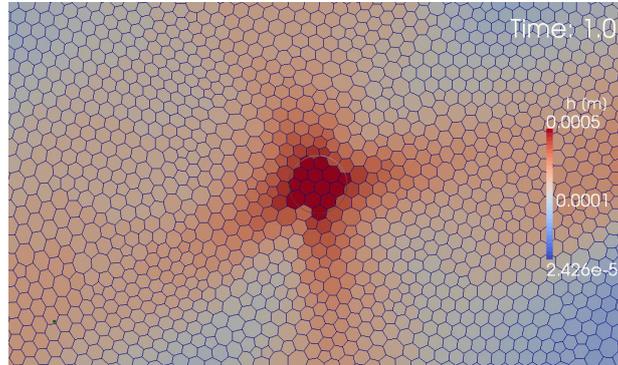
Les premières simulations ont été réalisées à l'aide du maillage à base de polyèdres, déjà utilisé pour des études précédentes sur un système proche. Ce maillage a donné des résultats cohérents pour les simulations à des vitesses de rotations élevées (1000 tours /min), mais s'est montré totalement inadapté pour la simulation de l'écoulement sur des plaques ayant une vitesse de rotation bien plus faible de 50 tours/min. Il a ainsi été nécessaire de développer le second modèle, qui offre un maillage bien plus fin de l'écoulement en centre de plaque. Pour une meilleure visibilité, ne sont présentés que les résultats obtenus à l'aide de ce second maillage de plaque.

### Résultats

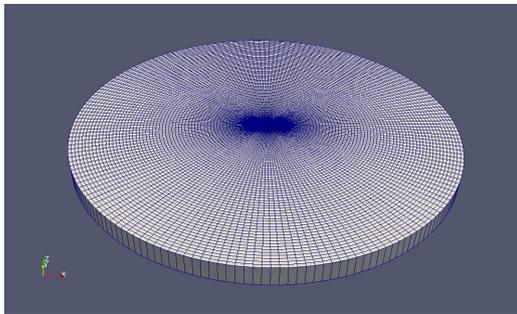
Pour ces simulations, les valeurs de hauteur, vitesse et contrainte du film de liquide sont enregistrées pour chaque cellule du réseau pour des vitesses de rotation de la plaque de 50 et 1000 tours/min, dans le sens inverse des aiguilles d'une montre. Dans les conditions de procédé standard, l'injection de la solution de gravure se fait sur une plaque en rotation à 1000 tours/min. Les paramètres physiques adoptés pour modéliser le liquide dispensé sont présentés dans le tableau 4.7. Les valeurs présentées sont celles obtenues à un temps de 2 s après le début de l'injection du liquide, après avoir atteint l'état stationnaire, cet état étant atteint 1,5 s après début de l'injection.

En étudiant l'épaisseur du film dans les deux cas (figures 4.23(a) et 4.23(b)), on constate à proximité du centre, et donc du jet de liquide, une augmentation nette

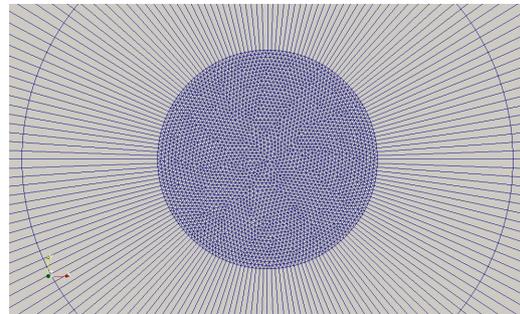
#### 4.4. ETUDE DE L'IMPACT DU MODE DE DISTRIBUTION DE LA SOLUTION DE GRAVURE CHIMIQUE



(a) Maillage continu à base de polyèdres.



(b) Maillage plus fin en centre : aperçu de la plaque.



(c) Détail du maillage en centre de plaque.

FIGURE 4.22 – Description des différents types de maillages utilisés lors des simulations numériques.

Paramètre	Unité	Valeur
masse volumique	$kg.m^{-3}$	1051,016
tension de surface	$kg.s^{-2}$	0,072
viscosité	$m^2.s^{-1}$	$1.10^{-6}$
rayon du tube d'injection	$m$	0,002
flux de liquide lors de l'injection	$l/min$	0,79

TABLEAU 4.7 – Paramètres utilisés pour la modélisation du flux de SC1 sur une plaque en rotation.

et localisée de l'épaisseur. Ce phénomène est bien plus marqué pour une injection à faible vitesse de rotation de plaque, comme le montre la figure 4.23(c) qui représente la répartition de la valeur d'épaisseur du flux de liquide sur un diamètre de plaque (plan x/z). Il est la conséquence de l'apparition du phénomène de saut hydraulique [87]. Ce phénomène est décrit en figure 4.24, il est dû à la formation d'un tourbillon sous la surface du liquide en raison du passage du liquide d'un état

## CHAPITRE 4. INFLUENCE DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES DE PROCÉDÉ SUR L'ADHÉRENCE DES RÉSINES

supercritique (jet à forte pression) à sous-critique [88]. La formation de ce saut hydraulique invalide localement l'hypothèse que la composante normale de la vitesse du flux est négligeable. Ainsi, la valeur de hauteur du film de liquide dans cette région est sous-estimée par le modèle utilisé lors de la simulation. La position du saut hydraulique sur un rayon varie elle aussi en fonction de la vitesse de rotation de la plaque. Ainsi, pour une rotation de 1000 tours/min on observe un replat caractéristique de ce phénomène situé à environ 1 cm du centre de plaque, alors que pour une rotation à 50 tours/min le saut « apparaît » lui aussi à partir de 1 cm du centre mais atteint sa valeur maximale de hauteur à 4,5 cm du centre.

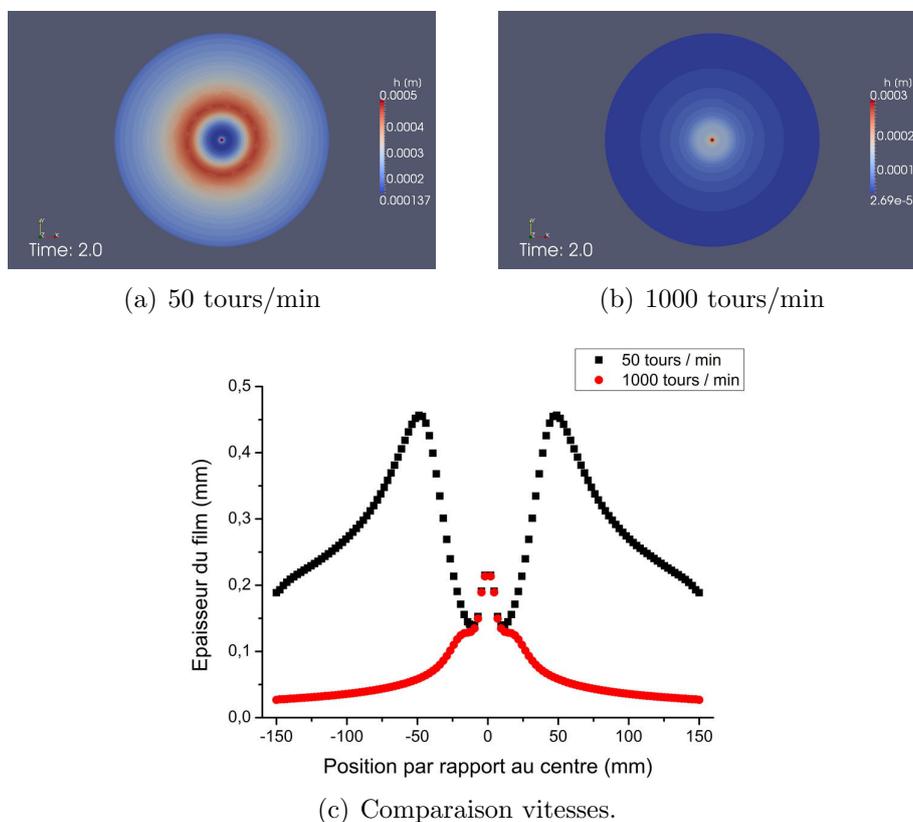
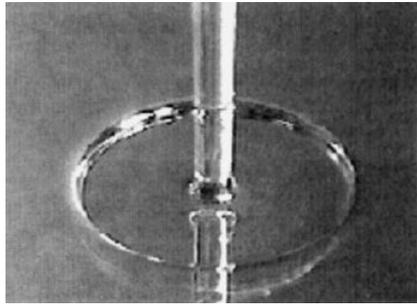


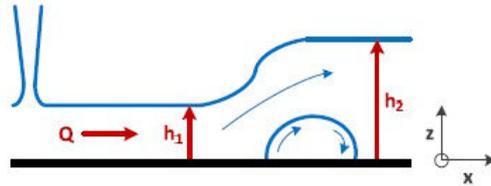
FIGURE 4.23 – Répartition de la valeur d'épaisseur de film sur une plaque 300 mm en rotation à 50 tours/min (a) et 1000 tours/min (b). Comparaison sur un diamètre de la valeur de cette composante à chacune des vitesses de rotation (c)

La répartition des valeurs de vitesse et de contrainte de cisaillement pour chaque vitesse de rotation est illustrée en figure 4.25. Pour ce qui est de la vitesse du flux (figures 4.25(a) et 4.25(b)), on constate en premier lieu qu'une augmentation de la vitesse de rotation de la plaque entraîne une forte augmentation de la vitesse du flux de liquide due à l'énergie cinétique plus importante. Par ailleurs, on n'observe

#### 4.4. ETUDE DE L'IMPACT DU MODE DE DISTRIBUTION DE LA SOLUTION DE GRAVURE CHIMIQUE



(a) Saut hydraulique stationnaire. Ethylène glycol [87].



(b) Représentation schématique d'un saut hydraulique.

FIGURE 4.24 – Description du phénomène de saut hydraulique.

pas dans ce cas d'influence claire du passage dans la zone du saut hydraulique, la célérité du flux ne variant pas notablement au passage de cette zone, comme illustré par la figure 4.25(c).

Pour ce qui est de la contrainte de cisaillement (figures 4.26(a) et 4.26(b)), on note de fortes disparités entre les deux vitesses de rotation. A 50 tours/min, la contrainte est concentrée en centre de plaque, au niveau du jet de liquide, alors que pour une vitesse de rotation de 1000 tours/min, la forte composante de l'énergie cinétique entraîne une concentration de la contrainte en bord de plaque. Dans le premier cas, on n'a pas d'effet marqué du passage dans le saut hydraulique, la valeur de contrainte diminuant progressivement jusqu'à atteindre une valeur quasi nulle à partir d'environ 3 cm du centre de plaque. Pour une rotation rapide, au contraire, on note une diminution de la valeur de contrainte de cisaillement jusqu'à environ 2 cm du bord de plaque, suivie par une nouvelle augmentation, comme illustré par la figure 4.26(c).

Ces simulations montrent donc bien que la vitesse de rotation est un paramètre crucial de l'injection de solutions de gravure chimique sur une plaque en rotation, qui influe fortement sur les valeurs d'épaisseur de film de liquide, de contrainte de cisaillement et de célérité du flux de liquide. De manière générale, elles montrent que l'épaisseur de liquide au-dessus de la plaque diminue lorsque l'on s'éloigne du centre, à l'exception notable de la zone dite de saut hydraulique, dans laquelle on observe une forte remontée de l'épaisseur de liquide à basse vitesse, et une forme de replat à haute vitesse de rotation de plaque.

#### 4.4.2 Impact de la distribution de chimie sur la dégradation des motifs

Les simulations numériques effectuées dans la partie précédente ont permis de modéliser le comportement d'un flux de liquide aux propriétés proches de celles de

## CHAPITRE 4. INFLUENCE DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES DE PROCÉDÉ SUR L'ADHÉRENCE DES RÉSINES

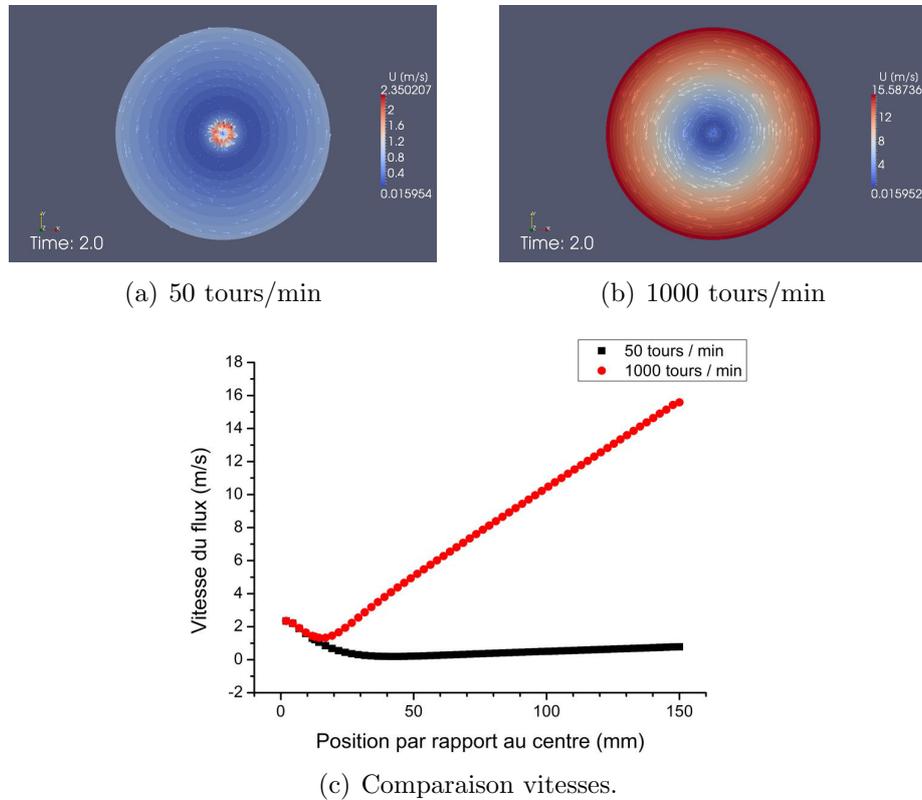


FIGURE 4.25 – Répartition de la valeur de célérité moyenne du fluide sur une plaque 300 mm en rotation à 50 tours/min (a) et 1000 tours/min (b). Comparaison sur un diamètre de la valeur de cette composante à chacune des vitesses de rotation (c)

la solution de SC1 utilisée sur une plaque en rotation. On va donc dans cette partie chercher à corrélérer les résultats obtenus avec le phénomène de lift-off et les variations observées dans la dégradation des motifs en fonction de la position sur un rayon de plaque par rapport au centre. Par ailleurs, on cherchera à déterminer l'influence de l'utilisation de la shield plate sur la dégradation des motifs de résine. Les paramètres étudiés sont pour cette étude :

- La vitesse de rotation de la plaque.
- La présence ou non de shield plate.
- Le mode de distribution de la solution de gravure : impact de l'application en bain de la solution.

#### 4.4. ETUDE DE L'IMPACT DU MODE DE DISTRIBUTION DE LA SOLUTION DE GRAVURE CHIMIQUE

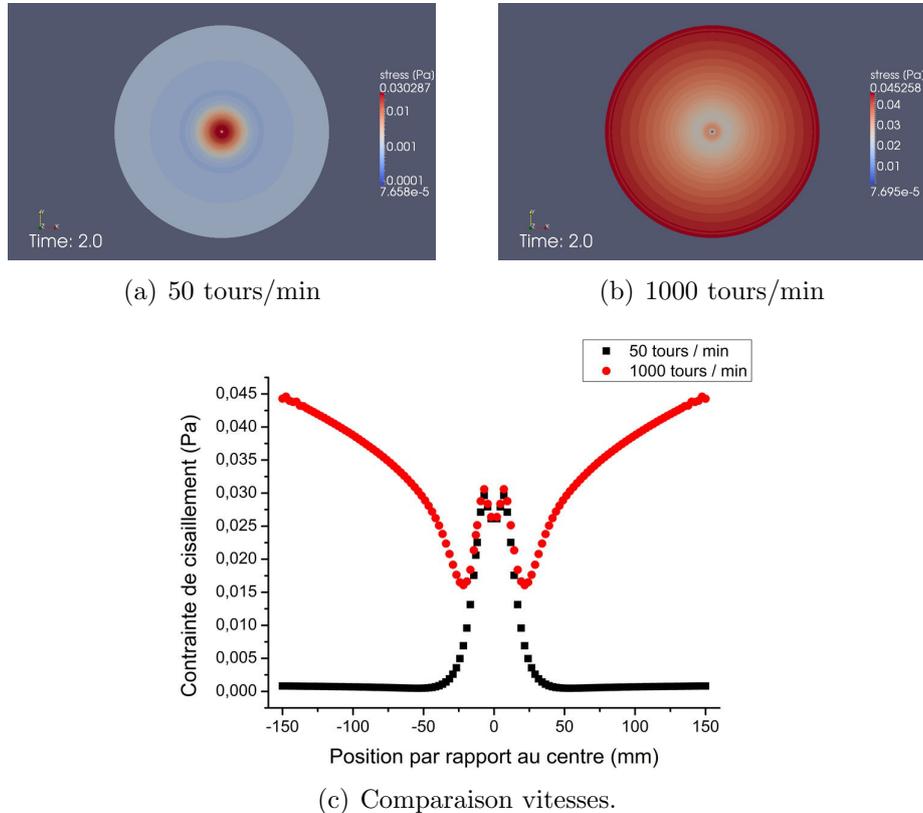


FIGURE 4.26 – Répartition de la valeur de contrainte de cisaillement sur une plaque 300 mm en rotation à 50 tours/min (a) et 1000 tours/min (b). Comparaison sur un diamètre de la valeur de cette composante à chacune des vitesses de rotation (c)

#### Variations des paramètres d'injection dynamique monoplaque

Pour ces expériences, les motifs de résine sont réalisés sur substrats de TiN dans les conditions standard du procédé, c'est-à-dire avec un temps d'attente minimal de 18 h entre étapes de dépôt métallique et lithographie. Un traitement de 240 s de SC1 est ensuite appliqué sur les échantillons, avec les différentes conditions d'application de la solution : aux différentes vitesses de rotation de la plaque (de 50 à 1500 tours/min) avec et sans rinçage à l'aide de la shield plate.

Des analyses préliminaires ont montré qu'une injection aux conditions standard du procédé de 180 s de SC1 n'entraînait pas de dégradation visible des motifs et de leur adhérence sur la plaque, quelle que soit la vitesse de rotation de plaque utilisée. La figure 4.27 représente les motifs en centre de plaque sur des échantillons ayant reçu un traitement de 210 s de SC1 pour des vitesses de rotation de plaque allant de 50 à 1500 tours/min. Dans chaque cas, on constate l'apparition de marques dans la résine, mais pas de décollement de motifs.

## CHAPITRE 4. INFLUENCE DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES DE PROCÉDÉ SUR L'ADHÉRENCE DES RÉSINES

---

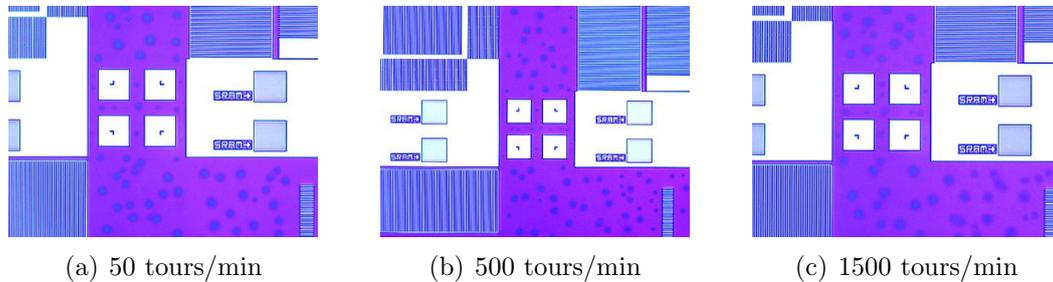


FIGURE 4.27 – Vue des motifs de résine en centre de plaque pour une injection de SC1 de 210 s à différentes vitesses de rotation.

Un traitement plus agressif de 240 s de SC1 est alors appliqué sur les plaques avec vitesses de rotation de 50 et 1000 tours/min. Le décollement est alors obtenu dans les deux cas. Les images des motifs de référence en centre, 1/2 rayon et bord de plaque pour chacun de ces cas sont présentées en figure 4.28. La dégradation est encore une fois à chaque fois plus marquée en centre qu'en bord de plaque

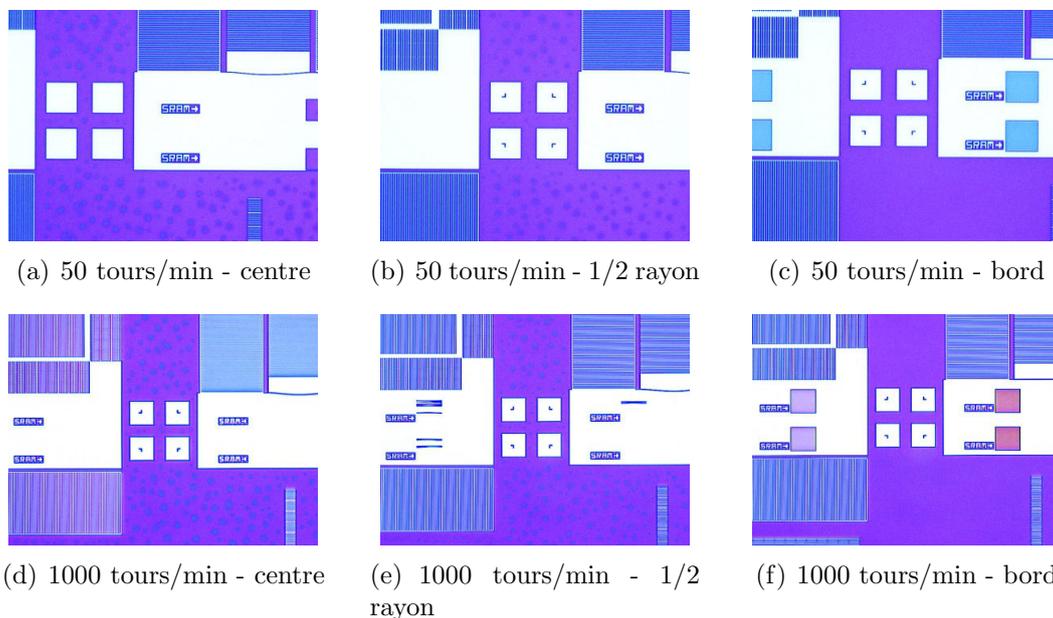


FIGURE 4.28 – Vue des motifs de résine en centre de plaque après une injection de SC1 durant 240 s à différentes vitesses de rotation.

Dans ces deux cas, avec des vitesses de rotation très éloignées, on n'observe cependant pas de différences notables dans la répartition de la

#### 4.4. ETUDE DE L'IMPACT DU MODE DE DISTRIBUTION DE LA SOLUTION DE GRAVURE CHIMIQUE

**dégradation et la durée de gravure nécessaire pour atteindre un décollement :**

- Si le lift-off était dû à la hauteur de liquide présente au-dessus de la plaque, celui-ci aurait dû être bien plus marqué pour une rotation de plaque à 50 tours/min, l'épaisseur du film de fluide étant bien plus importante dans ce cas qu'à 1000 tours/min.
- Si celui-ci était dû à la vitesse du flux de liquide au-dessus de la plaque, on aurait dû avoir là aussi des différences importantes entre les deux cas étudiés, la célérité du liquide étant bien plus élevée aux fortes vitesses de rotation de plaque.
- Les différences de contrainte de cisaillement sont elles aussi très importantes entre ces deux cas, et l'analogie dans la répartition de la dégradation permet donc d'exclure ce facteur comme étant prépondérant. Par ailleurs, on n'observe pas au niveau de la position du saut hydraulique, surtout dans le cas d'une rotation à 50 tours/min où celui-ci est très marqué, de différences dans la dégradation de l'adhérence des motifs de résine.

L'influence de l'étape de rinçage / séchage à l'aide d'une shield plate, amenant de fait une contrainte physique supplémentaire aux motifs est elle aussi testée et résumée sur la figure 4.29. On n'observe pas de différences notables de comportement pour les deux vitesses de rotation de plaque étudiées, l'endommagement étant de même nature, montrant ainsi le faible impact qu'a cette action mécanique sur le décollement des résines.

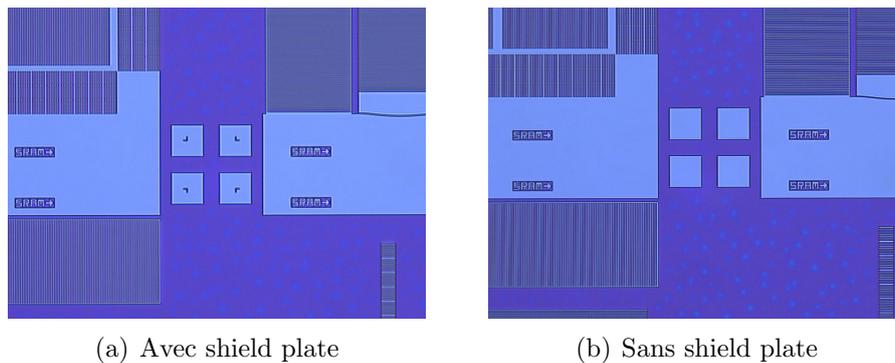


FIGURE 4.29 – Influence de la présence d'une shield plate lors de l'étape de rinçage / séchage sur le décollement des motifs.

On cherche par ailleurs à évaluer l'impact de ces différentes vitesses de rotation de plaque durant l'injection du SC1 sur la gravure chimique du TiN, et sa répartition au niveau de la plaque, par analogie avec les résultats obtenus par différentes études pour la gravure du  $SiO_2$  par des solutions à base de HF [82, 83].

## CHAPITRE 4. INFLUENCE DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES DE PROCÉDÉ SUR L'ADHÉRENCE DES RÉSINES

---

On applique donc sur des échantillons de TiN de 100 Å d'épaisseur un traitement SC1 de 120 s, avec différentes vitesses de rotation. La figure 4.30 illustre la quantité de TiN consommée mesurée par XRF dans chacun des cas, en fonction de la position du point de mesure sur la plaque. Ici aussi, la vitesse de rotation durant la gravure chimique n'a aucun impact sur la quantité de TiN consommée. On remarque néanmoins que la gravure du TiN n'est pas uniforme, et est plus marquée en centre de plaque qu'en bord dans tous les cas. La gravure du matériau légèrement supérieure pour une rotation de 1000 tours/min s'explique par la variabilité de gravure dans le procédé, et n'est pas représentative.

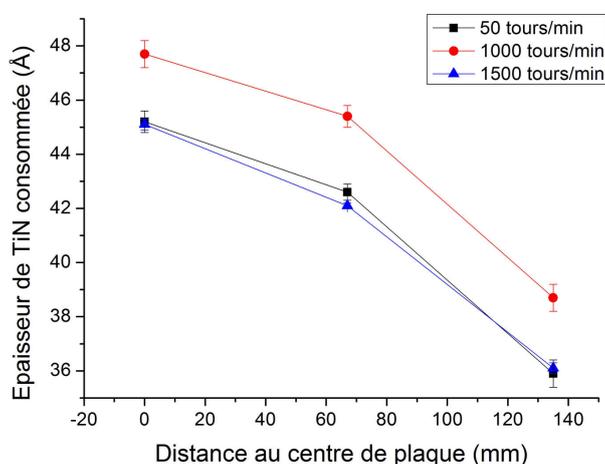


FIGURE 4.30 – Répartition de la quantité de TiN gravée par 120 s de SC1 sur une plaque de TiN en fonction de la vitesse de rotation de la plaque durant l'injection, mesurée par XRF.

Ces expériences ont donc montré que malgré les profondes différences de comportement du flux de liquide au-dessus de la plaque induites par des différences de vitesse de rotation, le décollement des motifs se fait selon la même répartition et à des durées de traitement analogues. Il est donc intéressant d'analyser le comportement de ces plaques lors d'une gravure en bain de chimie, pour s'affranchir de l'aspect dynamique de la gravure.

### Impact de la distribution statique en bain de chimie

L'application du traitement chimique en bain statique se fait par immersion successive des plaques dans un bac rempli d'une solution de SC1 aux mêmes proportions (1/4/27 de  $NH_4OH$  /  $H_2O_2$  /  $H_2O$ ) que celle utilisée en mode dynamique. Le traitement se fait en 3 étapes :

#### 4.4. ETUDE DE L'IMPACT DU MODE DE DISTRIBUTION DE LA SOLUTION DE GRAVURE CHIMIQUE

- Immersion dans le bain de solution SC1 durant des durées de 1 à 5 min.
- Immersion dans le bac de rinçage (eau déionisée) durant 15 min.
- Séchage par centrifugation de la plaque pendant 900 s à 1300 tours /min.

Afin d'évaluer à la fois l'endommagement des motifs de résine et la vitesse de gravure des plaques, on immerge pour chaque durée de traitement (de 1 à 5 min dans le bain de SC1), une plaque contenant des motifs et une plaque sans motifs.

On mesure en premier lieu l'impact de l'immersion en bain de chimie sur la vitesse de gravure du TiN par ellipsométrie (17 points répartis sur l'ensemble de la plaque). La figure 4.31(a) représente la quantité de TiN consommée en différentes positions par rapport au centre de plaque en fonction de la durée d'immersion des plaques. Malgré la distribution statique de la solution, la gravure n'est pas uniforme entre centre et bord, la vitesse d'attaque du TiN étant moins importante en bord de plaque qu'en centre. Par ailleurs, on note que les vitesses de gravures sont équivalentes pour les deux points les plus rapprochés du centre, puis diminuent progressivement en s'approchant du bord de plaque.

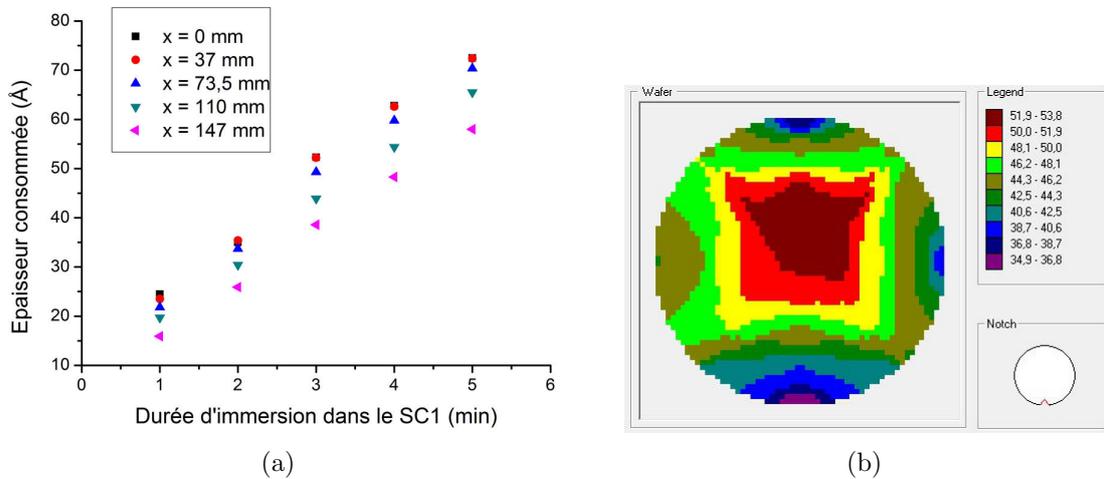


FIGURE 4.31 – Evolution de la quantité de TiN consommée en fonction de la durée d'immersion des plaques de TiN dans le bain de SC1 et de la position sur la plaque (a) et répartition sur la plaque de la quantité de TiN gravée après 3 min d'immersion (b).

Une cartographie de l'épaisseur de TiN gravée en fonction de la position sur la plaque après 3 min d'immersion est illustrée par la figure 4.31(b), et illustre ces disparités entre centre et bord de plaque. Ces disparités dans la vitesse de gravure rejoignent celles observées dans la partie précédente pour une injection dynamique de la solution de gravure.

## CHAPITRE 4. INFLUENCE DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES DE PROCÉDÉ SUR L'ADHÉRENCE DES RÉSINES

---

Le tableau 4.8 rassemble des valeurs de vitesses de gravure de la surface de TiN (sans traitement particulier) obtenues pour une distribution statique et dynamique sur plaquette en rotation de la solution SC1. Les valeurs obtenues sont relativement proches, surtout en centre de plaque, mais l'écart entre centre et bord de plaque est même plus marqué dans le cas de la gravure en bain de SC1, avec une vitesse de gravure plus importante de 8 Å/min en centre qu'en bord de plaque.

	Centre	Bord
Statique	24,5	15,9
Dynamique	23,9	19,4

TABLEAU 4.8 – Comparaison des vitesses de gravure (en Å/min) entre centre et bord de plaque pour des distributions statique et dynamique de la solution de gravure SC1.

Les observations microscopiques de l'action de l'immersion en bain de SC1 sur le décollement des motifs de résine sont illustrées sur la figure 4.32. La dégradation n'intervient pas avant 4 min d'immersion, durée pour laquelle de nombreuses marques dans les motifs de résine apparaissent, et de premières lignes sont décollées. Comme pour l'injection dynamique de chimie, l'apparition de marques dans les motifs de résine est bien plus importante en centre qu'en bord de plaque. Après 5 min d'immersion, on assiste à un lift-off massif, dont la concentration en centre de plaque est visible à l'œil nu (figure 4.32(c)). Cette dispersion de la dégradation est visible dans ce cas dès la sortie du bac de gravure, et ne peut donc être attribuée au séchage par centrifugation.

Ces expériences montrent donc que l'application statique de la chimie de gravure entraîne un phénomène de dégradation et de décollement des motifs de résine, dont la répartition est similaire à celle observée pour une application dynamique. Cette disparité de comportements entre bord et centre est confirmée par les mesures de vitesse de gravure par ellipsométrie, qui montrent une attaque plus faible du TiN par la solution de SC1 en bord de plaque qu'en centre.

La façon dont la solution de gravure est appliquée sur la plaque ne peut donc pas expliquer les effets bord / centre observés à la fois au niveau des décollements de motifs et de la vitesse de gravure du TiN. Ces effets ne peuvent donc être dûs qu'au matériau en lui-même.

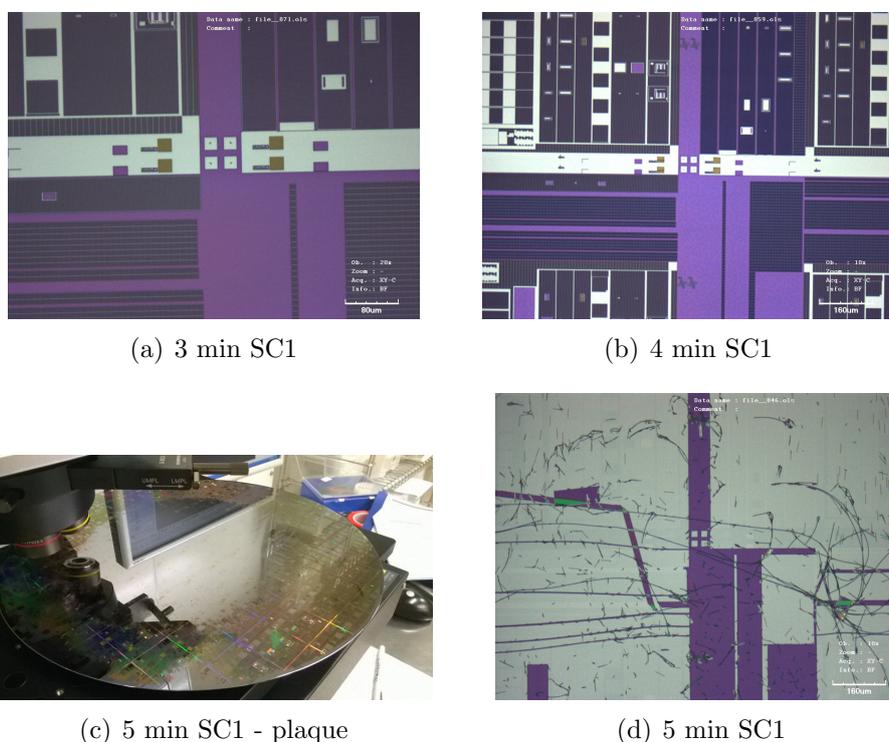


FIGURE 4.32 – Impact des différentes durées d’immersion en bain de SC1 sur l’adhérence des motifs de résine.

## 4.5 Conclusions du chapitre 4

Les études menées dans cette partie ont permis d’établir le rôle de nombreux paramètres du procédé sur l’adhérence des résines lors de gravure humide.

En premier lieu, il a été démontré que l’un des paramètres primordiaux pour la tenue à la gravure des résines était la température de recuit du dBARC, celle-ci étant d’autant plus importante que la température est élevée. Des analyses XPS et ATR-FTIR ont montré que l’augmentation de cette température de recuit entraînait un greffage plus important du dBARC sur la surface de TiN. Ainsi une solution pour éviter les phénomènes de décollement serait d’améliorer l’adhésion ”mécanique” en favorisant le greffage polymère / TiN.

L’étude de l’action de nombreux traitements de surface sur du TiN après dépôt n’a pas permis de trouver de palliatif au temps d’attente imposé de 18 h entre dépôt métallique et lithographie, malgré les modifications de surface engendrées par ces différents traitements. L’oxydation « forcée » de la surface par traitement chimique, thermique ou plasma n’a notamment pas l’effet escompté d’améliorer la tenue à la gravure des motifs sur une surface de TiN fraîchement déposée.

## CHAPITRE 4. INFLUENCE DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES DE PROCÉDÉ SUR L'ADHÉRENCE DES RÉSINES

---

L'impact du traitement HMDS de promotion d'adhérence a été étudié, et les résultats montrent que bien que les groupements apolaires  $Si - (CH_3)_3$  soient greffés de manière uniforme sur la surface, leur présence n'entraîne pas de différences notables sur la tenue à la gravure des motifs de résine. Ceci est dû à la faible efficacité du traitement HMDS sur ces surfaces, avec une variation mineure de l'angle de contact. L'effet de ce prétraitement a en revanche été attesté sur des plaques oxydées par plasma, où l'on observe dans ce cas une forte augmentation de l'angle de l'hydrophobicité du matériau après traitement.

La variation des niveaux de contamination des plaques de TiN en carbone et fluor préalablement à l'étape de lithographie n'a par ailleurs pas permis de faire varier la durée de gravure nécessaire à l'apparition du décollement des motifs.

L'analyse du dégazage des plaques de TiN par IMS a quant à elle permis de montrer que des traitements chimiques pouvaient entraîner un re-dégazage des substrats de TiN, et qu'une adhérence convenable des motifs ne semblait être atteinte qu'en l'absence de ce dégazage.

L'influence des paramètres du flux de solution chimique a enfin été étudiée. Les simulations numériques effectuées sur l'écoulement du fluide lors de l'injection dynamique de la chimie de gravure en centre de plaque ont montré que la vitesse de rotation de la plaque était un paramètre essentiel du mouvement du liquide. La formation d'une zone de saut hydraulique a été mise par ailleurs en évidence. Les expériences de gravure chimique menées à différentes vitesses de rotation de plaques n'ont cependant pas permis de corréliser la non uniformité du décollement de résine avec les paramètres de mécanique des fluides. Ces mêmes différences entre centre et bord de plaque ont par ailleurs été observées lors de gravures effectuées en bain statique de chimie. Ceci prouve donc que contrairement à l'hypothèse de départ, la répartition du lift-off en centre de plaque n'est pas due principalement au mode d'application de la chimie de gravure. On retrouve par ailleurs cette non uniformité du décollement au niveau des vitesses de gravure du TiN, qui sont plus importantes en centre qu'en bord de plaque, que la gravure chimique se fasse de manière statique ou dynamique. L'origine de la non uniformité du décollement proviendrait donc principalement de l'état de surface du TiN, et non du mode de distribution de la solution chimique comme envisagé au début de l'étude.

Toutes ces études ont donc permis d'évaluer l'influence de différents facteurs du procédé de définition de la grille métallique sur le phénomène de dégradation de l'adhérence des résines sur TiN. Elles ont notamment permis de montrer que le mode d'application de la solution de gravure, la promotion d'adhérence par HMDS et la contamination des plaques n'avaient pas d'impact majeur, contrairement aux premières hypothèses émises. Il apparaît en revanche qu'un fort dégazage en ammoniac s'accompagne d'une faible adhérence des motifs de résine. Ce dégazage n'est cependant mesurable que sur un nombre élevé de plaques, sans possibilité de discri-

#### 4.5. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 4

---

miner son intensité entre centre et bord. Les études à venir devront donc s'attacher à caractériser l'interaction du  $NH_3$  dégazé avec les polymères, afin d'établir si ce dégazage de la couche est la cause principale de la faible tenue à la gravure des motifs de résine.

## CHAPITRE 4. INFLUENCE DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES DE PROCÉDÉ SUR L'ADHÉRENCE DES RÉSINES

---

# Chapitre 5

## Etude de la diffusion des chimies de gravure à travers la résine

Les études précédentes ont montré qu'en plus de provoquer le décollement plus ou moins massif de motifs de résine de petite taille, la gravure humide provoquait en parallèle des modifications morphologiques dans les zones recouvertes de résine, avec l'apparition de marques observables en microscopie optique. Il est donc nécessaire d'étudier la nature de ces marques et d'en déterminer le mécanisme de formation, afin d'établir si ce phénomène a une action sur l'intégrité de la couche de TiN sous la résine.

### 5.1 Analyse de la localisation des modifications morphologiques observées

Ce phénomène d'apparition de marques durant la gravure SC1 a été décrit au chapitre 3. Il a notamment été observé qu'en une position donnée sur la plaque, la surface recouverte par ces marques augmentait avec la durée de la gravure SC1. Comme pour le décollement des motifs, ce phénomène est plus prononcé en centre qu'en bord de plaque, comme illustré sur le tableau 5.1 où est indiquée la proportion de surface recouverte en fonction de la position du site d'observation par rapport au centre de plaque.

Afin d'établir la nature de ces marques, il est nécessaire en premier lieu de déterminer dans quelles conditions elles apparaissent, et à quel niveau de l'empilement de polymères apparaît la modification morphologique entraînant leur visualisation par microscopie optique. Les conséquences sur l'intégrité de la couche de TiN seront en effet bien différentes si ce phénomène vient de modification de la surface de la résine, des interfaces dBARC/résine ou TiN / dBARC ou de l'intérieur de la résine.

## CHAPITRE 5. ETUDE DE LA DIFFUSION DES CHIMIES DE GRAVURE À TRAVERS LA RÉSINE

---

Distance au centre (mm)	0	75	145
Fraction de surface recouverte (%)	34,6	21,6	13,3

TABLEAU 5.1 – Surface recouverte par les marques apparues après un traitement SC1 de 270 s sur la résine, en fonction de la position du point de mesure sur la plaque 300 mm.

Un phénomène communément observé lors de gravures humides en présence de résines photosensibles est la formation de marques de séchage ou «watermarks» [89] [90]. Ces marques, représentées en figure 5.1, sont formées en surface de la résine et sont dues à un séchage insuffisant après traitement chimique. L'évaporation des gouttes d'eau restant sur la résine entraîne alors le dépôt des impuretés qu'elles contiennent (telles que des silicates) sur la résine, formant alors des marques de séchage visibles en microscopie.

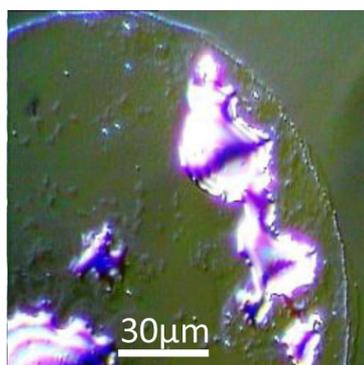


FIGURE 5.1 – Marque de séchage sur une surface de résine [90].

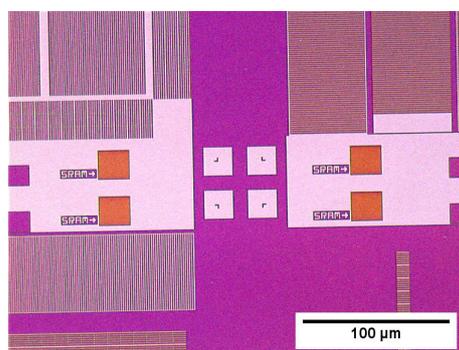


FIGURE 5.2 – Surface de résine après une dispense de 180 s d'eau.

Afin de déterminer si le phénomène observé provient de l'apparition de ces marques de séchage, des traitements de même durée ont été réalisés sur des échantillons de résine pleine plaque (sans motifs) à l'aide de SC1 et d'eau, dans les mêmes conditions de rinçage et de séchage. L'analyse par microscopie optique de ces échantillons est représentée en figure 5.2. On constate comme précédemment que le traitement SC1 entraîne la modification morphologique de la résine, alors que la dispense d'eau n'a pas d'impact visible. Ceci prouve que les modifications observées ne peuvent pas venir uniquement de l'étape de rinçage / séchage.

### 5.1.1 Etude de surface par microscopie à balayage

Afin d'établir si ces marques sont formées en surface de la résine, on décide de les observer à l'aide d'un microscope électronique à balayage. En effet, et contrairement aux observations optiques, les analyses MEB ne permettent pas de visualiser la surface d'un matériau situé en-dessous d'un film de résine, en raison des interactions de surface entre polymère et électrons empêchant la pénétration de ces derniers en profondeur dans la couche. On procède alors à l'analyse d'un échantillon de résine « pleine plaque » ayant reçu un traitement SC1 prolongé, dégradé en centre de plaque mais pas en bord.

Les résultats sont affichés en figure 5.3, et les images MEB obtenues montrent une surface uniforme de résine quelle que soit la position de la zone d'analyse, et notamment dans des zones recouvertes de marques. On peut donc exclure l'hypothèse des marques de séchage pour expliquer ce phénomène, ainsi que de toute contamination surfacique.

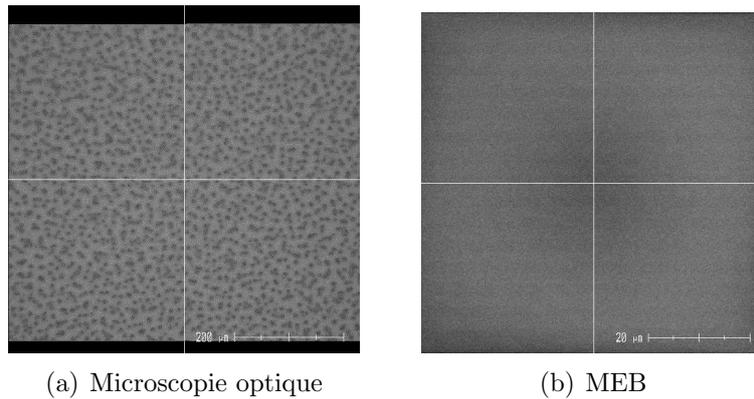


FIGURE 5.3 – Résine pleine plaque sur TiN après SC1 270 s - vue de dessus - Visualisation de la même zone par microscopie optique (a) et électronique à balayage (b)

Ces expériences ont par ailleurs permis de révéler un autre phénomène : bien qu'initialement les zones analysées ne montrent aucune trace des marques, une exposition prolongée sous le faisceau d'électrons du MEB entraîne l'apparition de formes au niveau de la résine, dont la morphologie et les dimensions sont extrêmement proches de celles des tâches observées en microscopie optique. L'apparition de ces formes au cours du temps d'exposition au faisceau est détaillée en figure 5.4. L'application d'une même exposition longue sur les zones de bord de plaque (sans marques), ne révèle quant à elle aucune structure particulière, montrant bien le lien entre les observations faites en microscopie optique et électronique.

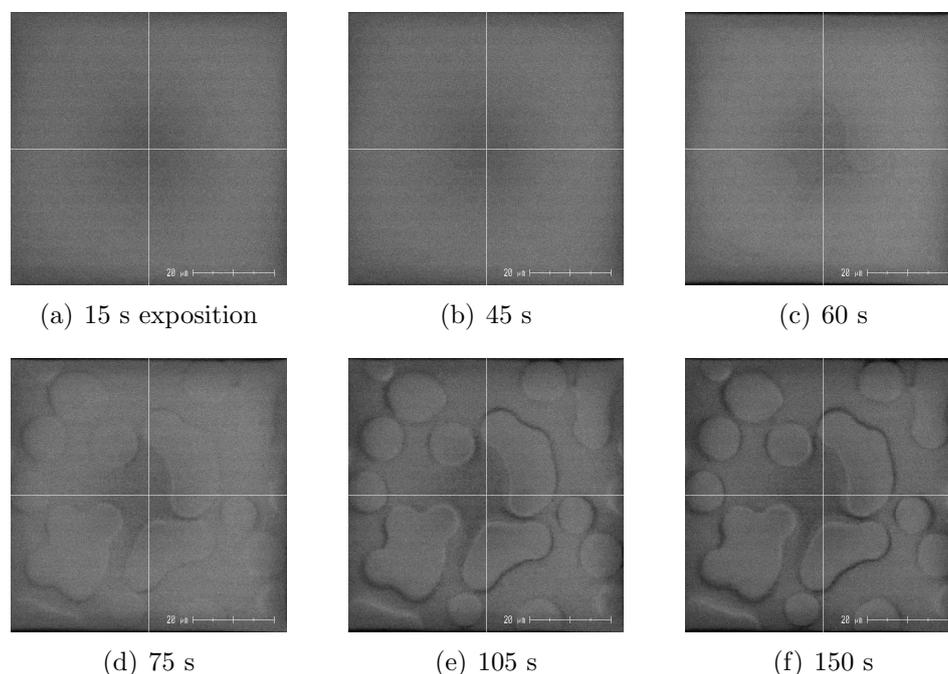


FIGURE 5.4 – Apparition sous MEB des structures observées en microscopie optique par temps d’exposition au faisceau d’électrons. Échantillon ayant reçu un traitement SC1 de 270 s

Une explication de ce phénomène pourrait venir de la contraction des résines sous faisceau d’électrons [91] [92]. Dans ce cas, le rétrécissement des dimensions de la résine est dû à un ensemble de facteurs tels que la modification de la composition chimique de la surface, le dégazage des espèces volatiles ou la scission de la chaîne principale [93]. On formule donc l’hypothèse qu’en se contractant, la résine « épouse » mieux les formes de la surface sur laquelle elle est déposée, laissant ainsi apparaître en surface des modifications de morphologie suffisamment marquées pour être détectées en MEB.

Ces expériences accréditent donc l’hypothèse d’une modification de l’échantillon dans la résine ou à l’interface TiN / dBARC, avec l’apparition de « cloques » ou une modification de surface du TiN. Pour localiser une éventuelle dégradation dans l’empilement TiN / dBARC / résine, de premières analyses sont menées par microscopie électronique à balayage (5.5(a)) et transmission (5.5(b)) en coupe transversale. Ces analyses, effectuées sur des échantillons avec et sans traitement SC1 prolongé ne montrent pas de modifications morphologiques significatives dans l’empilement, si ce n’est dans certains cas une forme de rugosité en surface de la couche de résine. On ne repère notamment pas de zones « vides » dans la résine ou aux différentes interfaces, caractéristiques de la formation de blisters. L’observation prolongée de

## 5.1. ANALYSE DE LA LOCALISATION DES MODIFICATIONS MORPHOLOGIQUES OBSERVÉES

l'échantillon entraîne par ailleurs un endommagement de la résine, dû au faisceau d'électrons.

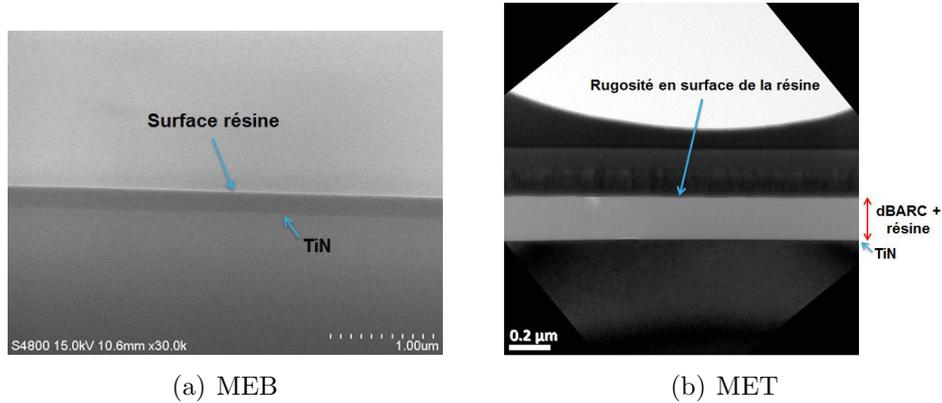


FIGURE 5.5 – Images MEB (a) et MET (b) d'un échantillon de dBARC + résine sur TiN en coupe transversale ayant reçu un traitement SC1 de 270 s, avec apparition de marques visibles en microscopie optique.

### 5.1.2 Etude de surface par AFM

Afin de confirmer l'apparition de la rugosité en surface de l'empilement dBARC / résine après traitement SC1 observée sur les coupes MEB dans la section précédente, on procède à une analyse AFM de la surface de cette bicouche post gravure SC1 de 270 s, conduisant à la formation de marques. En raison de la taille importante des marques observées (plusieurs microns de diamètre), il est nécessaire d'utiliser un AFM à grande zone d'analyse, allant jusqu'à  $93 \times 93 \mu\text{m}$ . Deux échantillons sont alors comparés :

- Une référence avec la bicouche de polymères étalée sur TiN
- Un échantillon équivalent sur lequel a été appliqué un traitement SC1 de 270 s, entraînant l'apparition de marques dans la résine.

Ces analyses, présentées en figure 5.6, montrent de nettes différences de profil entre les deux échantillons. Pour l'échantillon de référence (figure 5.6(a)), on ne note pas de variations significatives dans la topographie globale, et on mesure une valeur de rugosité RMS de 1,3 nm avec une profondeur de rugosité maximale ( $R_{max}$ ) de 9 nm. Sur la plaque traitée par SC1 (figure 5.6(b)), on remarque un profil « vallonné » sur la zone d'analyses, avec l'apparition d'« îlots » d'un diamètre compris entre 5 et 10  $\mu\text{m}$  et d'une hauteur pouvant atteindre 10 nm. Dans ce cas, la rugosité RMS monte à 2,6 nm et le  $R_{max}$  à plus de 20 nm. En comparant le profil obtenu dans ce cas avec une vue en microscopie optique (figure 5.3(a)), on remarque que

les îlots observés en AFM présentent la même morphologie et les mêmes dimensions que les marques observées par microscopie optique. Ces résultats montrent donc que le phénomène d'apparition de marques dans les résines est en fait lié à des modifications dans la topographie de l'échantillon.

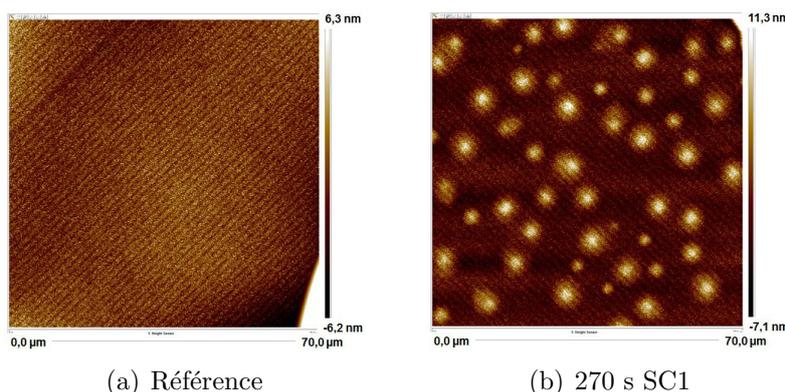


FIGURE 5.6 – Profils AFM des surfaces de résine, pour une référence sans traitement chimique (a), et un échantillon ayant reçu un traitement SC1 de 270 s.

On cherche alors à déterminer à quel niveau de l'empilement apparaissent ces îlots, et notamment s'ils sont déjà présents à l'interface entre TiN et dBARC. On procède alors à l'étude d'échantillons de même type que ceux analysés précédemment, avec un empilement déposé pleine plaque avec et sans traitement SC1. La bicouche de polymères est ensuite retirée partiellement de manière analogue aux expériences menées sur le greffage du dBARC sur le TiN, en utilisant un solvant pour retirer la majeure partie de la bicouche de résine, tout en laissant un résidu organique d'environ 2 nm d'épaisseur sur la surface. Ceci permet d'éviter tout endommagement du TiN dû à un traitement plus agressif type plasma de gravure. La topographie de la surface de ce résidu est ensuite analysée en AFM.

Les profils AFM obtenus avec et sans SC1 (270 s) sont présentés en figure 5.7. On constate en premier lieu que pour l'échantillon de référence, la rugosité est homogène sur toute la surface, avec une valeur très faible de 0,2 nm. L'échantillon traité par SC1 montre un profil totalement différent, avec la présence de nombreux îlots de plusieurs microns de diamètre, et d'une hauteur comprise entre 5 et 10 nm. La rugosité RMS de cet échantillon est alors de 2,5 nm. On a ainsi la preuve que l'apparition de ce phénomène provient bien de modifications à l'interface TiN / dBARC, la rugosité obtenue se propageant ensuite en surface de l'échantillon.

Le fort écart entre les dimensions latérale (plusieurs microns) et verticale (quelques nm) de ces structures explique par ailleurs le fait qu'elles n'aient pas pu être identifiées en coupes MEB.

## 5.1. ANALYSE DE LA LOCALISATION DES MODIFICATIONS MORPHOLOGIQUES OBSERVÉES

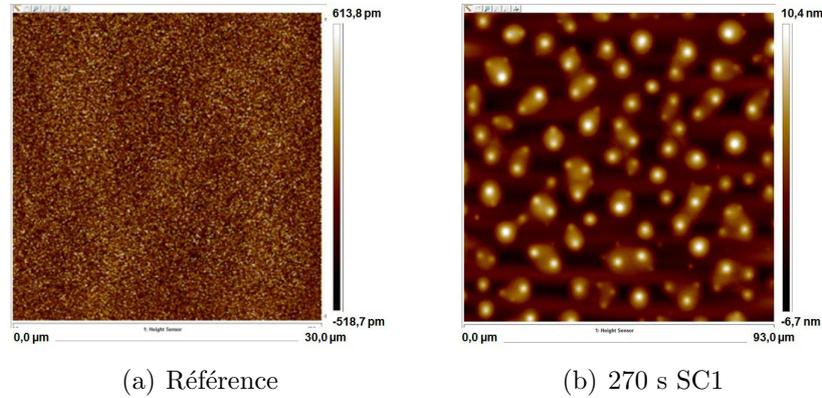


FIGURE 5.7 – Profils AFM des surfaces de résidu de résine post retrait solvant, pour une référence sans traitement chimique (a), et un échantillon ayant reçu un traitement SC1 de 270 s.

Afin de déterminer si ces îlots sont formés par une modification de la surface du TiN, ou par l'apparition de cloques, remplies ou non, il est nécessaire de retirer complètement la résine et de procéder à une analyse de surface par AFM. On applique donc sur les deux mêmes types d'échantillons que précédemment un plasma de gravure  $N_2/H_2$  en lieu et place du retrait par solvant, permettant de retirer l'intégralité de la couche polymérique. Les résultats, affichés en figure 5.8, montrent des profils similaires à ceux observés avec un retrait partiel par solvant. La surface de la référence (figure 5.8(a)) est très peu rugueuse (RMS de 0,15 nm,  $R_{max}$  de 1,5 nm) et homogène sur toute la zone d'analyse. L'échantillon traité par SC1 (figure 5.8(b)) présente quant à lui un profil analogue à celui observé précédemment, avec l'apparition d'îlots d'environ 5  $\mu m$  de diamètre et 8 nm de hauteur maximale. Il est à noter que la hauteur de ces îlots excède même l'épaisseur totale de l'empilement TiN / Al / TiN, comprise entre 4 et 4,5 nm.

Ces résultats montrent donc que ces îlots ne sont pas formés par l'apparition de cloques à l'interface entre TiN et dBARC, mais bien par une modification topologique de la surface du TiN.

### 5.1.3 Évolution des paramètres physiques de l'empilement de polymères au cours de la gravure chimique

Les études précédentes ont montré que le phénomène d'apparition de marques au niveau des motifs de résine n'était pas dû à des modifications de la surface de l'empilement de polymères, mais provenait plutôt de modifications à l'intérieur de cet empilement ou à l'interface avec le TiN. Les coupes MEB effectuées sur la bicouche

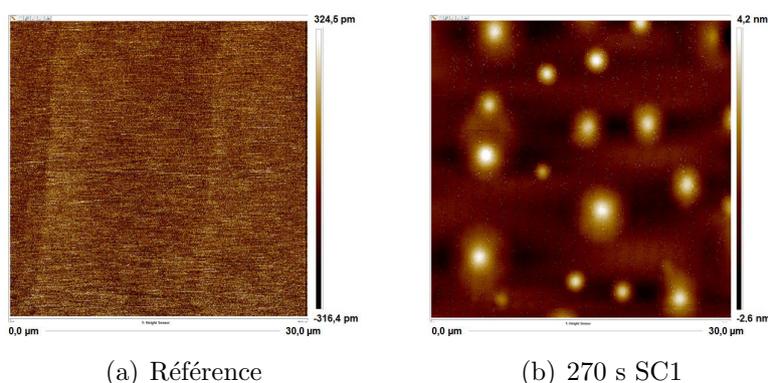


FIGURE 5.8 – Profils AFM des surfaces de résidu de résine post retrait plasma, pour une référence sans traitement chimique (a), et un échantillon ayant reçu un traitement SC1 de 270 s.

dBARC / résine post traitement chimique SC1 ne montrant pas d'évolution de la morphologie, on cherche alors à déterminer d'éventuelles modifications au niveau de la densité et du volume libre de ces polymères. Il est en effet important de déterminer si ce traitement chimique a un impact sur la résine elle-même, pouvant être relié à sa perte d'adhérence ou à la formation d'éventuels chemins de pénétration des espèces de gravure dans la matrice polymérique.

### Impact de la gravure chimique SC1 sur la densité des polymères

Pour évaluer l'influence d'un traitement chimique provoquant une dégradation de l'empilement de résine au cours du temps, il est nécessaire en premier lieu d'étudier séparément les densités de chacun des polymères déposés sur substrat TiN. Tout comme pour l'étude de la couche de TiN, la mesure de la densité des polymères se fait par XRR. A la suite des mesures préliminaires sur dBARC et résine indépendamment, on procède à l'analyse d'échantillons comportant l'empilement TiN / dBARC / résine 248 nm déposé sur toute la plaque (sans motifs), à savoir :

- Une référence sans traitement chimique.
- Un échantillon avec 120 s de traitement SC1.
- Un échantillon avec 240 s de traitement SC1.

Le traitement SC1 de 120 s ne donne pas lieu à la dégradation visuelle de la résine, à la différence de celui de 240 s qui occasionne la formation de « taches », comme celles observées dans le chapitre 3.

Les résultats de ces différentes mesures sont présentés dans le tableau 5.2. En premier lieu, on constate une différence notable de densité entre chacun des polymères,

## 5.1. ANALYSE DE LA LOCALISATION DES MODIFICATIONS MORPHOLOGIQUES OBSERVÉES

---

le dBARC étant plus dense que la résine. Ceci peut s'expliquer par la température de recuit du dBARC plus élevée que celle de la résine, entraînant la réticulation de ce polymère.

Echantillon	dBARC	résine	Empilement	Empilement + 120 s SC1	Empilement + 240 s SC1
densité	1,31	1,17	1,21	1,21	1,23

TABLEAU 5.2 – Valeurs de densité des différents polymères étudiés, avec et sans traitement SC1

Pour les analyses sur les échantillons contenant l'empilement de polymères, on constate :

- Qu'il n'y a pas de variations de densité entre un échantillon sans traitement chimique et un échantillon avec traitement « court » de 120 s.
- Qu'un traitement plus long de 240 s n'entraîne pas de modification significative de la densité, bien que l'aspect visuel de l'empilement soit sensiblement modifié.

Le traitement chimique par SC1 n'entraîne donc pas de modifications de la densité moyenne de l'empilement dBARC / résine, caractéristiques d'une éventuelle dégradation de ces polymères lors de la gravure.

Par ailleurs, l'analyse de l'échantillon ayant reçu un traitement SC1 de 240 s ne montre pas de modifications de densité au niveau de l'interface TiN / dBARC. Dans l'hypothèse selon laquelle les taches observées post-gravure correspondraient à des cloques caractéristiques d'un décollement localisé de la résine, on se serait attendu à observer une diminution de la densité mesurée du dBARC au niveau de cette interface due à la présence d'air.

### **Impact du traitement chimique sur le volume libre des polymères lithographiques**

On a vu que le traitement chimique SC1 n'entraînait pas ou peu de modifications de la densité des polymères étudiés. Il est néanmoins intéressant de connaître la valeur du volume libre de ces polymères, afin :

- De déterminer si ce volume libre est impacté par le traitement chimique des résines.
- D'éventuellement corréler la fraction de volume libre des polymères avec la taille des molécules de la solution de gravure, pour déterminer lesquelles seraient les

plus à même de traverser l'empilement dBARC / résine.

De premières expériences ont été menées afin de déterminer la fraction de volume libre (équivalent de la porosité des matériaux inorganiques pour des polymères) du dBARC et de la résine à l'aide d'ellipsométrie porosimétrique [94] [95]. Cette méthode permet d'évaluer la porosité en remplissant les pores d'un matériau à l'aide de molécules sondes, et de suivre des variations dans l'indice optique mesuré induites par cette pénétration. Aucune des différentes expériences n'a cependant permis de résultat concluant, en raison notamment du fait que les molécules sondes testées (méthanol et toluène) dissolvent la résine.

La spectroscopie d'annihilation de positons est une technique permettant la mesure de la porosité des matériaux [96], et qui est de plus en plus employée pour caractériser le volume libre de polymères [97] [98]. Elle consiste à soumettre le matériau analysé à un flux de positons (antiparticule de l'électron). Après rencontre d'un électron, le positon se recombine avec celui-ci et forme un système quasi-stable nommé positronium. Le positronium (Ps) existe sous deux configurations distinctes : ortho (o-Ps) et para (p-Ps). L'état fondamental du p-Ps est un singulet de spins antiparallèles, alors que celui de l'o-Ps est un triplet de spins parallèles. Le positronium est formé à 75 % selon la configuration para, et 25 % en ortho. Ce système n'est cependant pas stable, et la paire électron-positon s'annihile après quelques dizaines de ns. Dans le cas de l'ortho-positronium, la durée de vie dépend de l'espace de vide dans lequel il est piégé : elle est de 142 ns dans le vide, mais peut être de seulement quelques ns dans un volume plus restreint. En mesurant le temps de vie ( $\tau_3$ ) de l'o-Ps, on peut alors remonter au volume libre l'entourant et ainsi pour un polymère à un rayon de vide unitaire et une fraction de volume libre. On parle alors de spectrométrie de temps de vie ou PALS (Positronium Annihilation Lifetime Spectroscopy).

Les mesures de volume libre sur les polymères utilisés lors de cette étude ont été réalisées en collaboration avec Nikolai Djourelou de l'INRNE (Institute for Nuclear Research and Nuclear Energy) à Sofia (Bulgarie). Les équipements de l'INRNE permettent en effet d'effectuer des mesures sur des échantillons très fins tels que les films de dBARC et de résine d'épaisseurs respectives de 56 nm et 210 nm.

Pour l'étude de ces polymères, la technique de PALS à énergie variable ou VE-PALS (Variable Energy PALS) est utilisée. En faisant varier l'énergie du rayon incident, on change en effet l'épaisseur sondée dans le matériau. Il est alors possible d'élaborer un profil de taille de pores sur l'épaisseur du film analysé. Cette technique est ainsi utilisée pour mesurer le volume libre des polymères indépendamment, ainsi que d'échantillons avec l'empilement dBARC / résine sur TiN traités avec différentes durées de SC1, de façon analogue aux études de densité effectuées en partie 4.1.1. Le détail des différents échantillons est répertorié sur le tableau 5.3.

## 5.1. ANALYSE DE LA LOCALISATION DES MODIFICATIONS MORPHOLOGIQUES OBSERVÉES

Nature de couche	épaisseur (nm)	durée de SC1 (s)	densité
dBARC	56	0	1,31
résine	215	0	1,17
dBARC + résine	NA	0	1,21
dBARC + résine	NA	120	1,21
dBARC + résine	NA	180	1,21
dBARC + résine	NA	240	1,23

TABLEAU 5.3 – Descriptif des différents échantillons étudiés par VEPALS et déposés sur TiN.

L'étude préliminaire est effectuée sur le dBARC et la résine seuls. La figure 5.10 illustre l'évolution du rayon de vide unitaire dans ces deux matériaux en fonction de l'épaisseur. Pour le dBARC, l'échantillon est sondé sur une profondeur d'implantation supérieure à son épaisseur réelle. Ceci est dû au fait que l'implantation des positions ne se fait pas à une profondeur précise mais est répartie sur une zone, dont le maximum correspond à la profondeur d'implantation, comme illustré sur les profils d'implantations en figure 5.9. Le TiN sur lequel chacun des polymères est déposé ne formant pas de positronium, on peut alors considérer que le signal obtenu à des profondeurs d'implantation supérieures à l'épaisseur de l'échantillon provient toujours de l'échantillon.

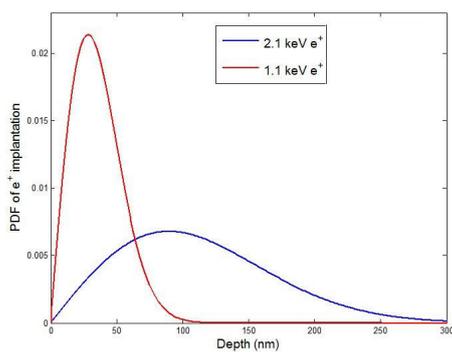


FIGURE 5.9 – Profils d'implantation du positronium à différentes énergies.

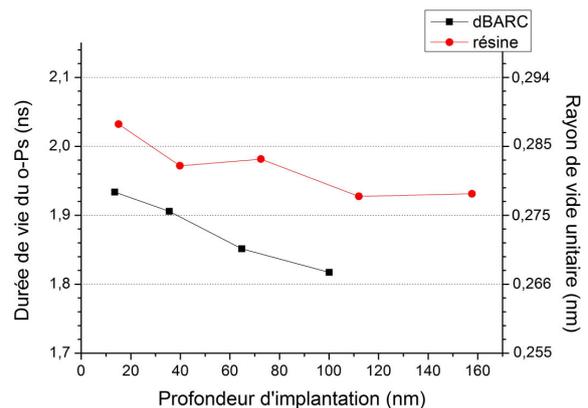


FIGURE 5.10 – Evolution de la valeur de volume libre dans le dBARC et la résine en fonction de la profondeur de couche.

On observe pour les deux échantillons des comportements similaires. Dans les deux cas, le volume libre est légèrement plus important en surface de l'échantillon,

## CHAPITRE 5. ETUDE DE LA DIFFUSION DES CHIMIES DE GRAVURE À TRAVERS LA RÉSINE

pour diminuer par la suite en profondeur. Par ailleurs, la valeur moyenne du rayon de vide unitaire est légèrement plus importante dans la résine (autour de 0,28 nm), que dans le dBARC (autour de 0,27 nm). Ces valeurs peuvent être rapportées aux mesures de densité effectuées en partie 5.1.3., le dBARC étant plus dense que la résine.

Les résultats obtenus sur l'empilement dBARC / résine sur TiN après différents traitements SC1 sont répertoriés en figure 5.11. Comme pour les échantillons de référence, on note une diminution de la valeur de volume libre avec l'augmentation de la profondeur sondée. Cette valeur se stabilise aux profondeurs d'implantation fortement supérieures à l'épaisseur de couche (à partir de 400 nm) en raison de la diminution du volume de résine sondé. En revanche, on ne note aucune différence notable entre les signaux des différents échantillons, montrant que le traitement SC1 n'a pas d'influence sur le volume libre des polymères.

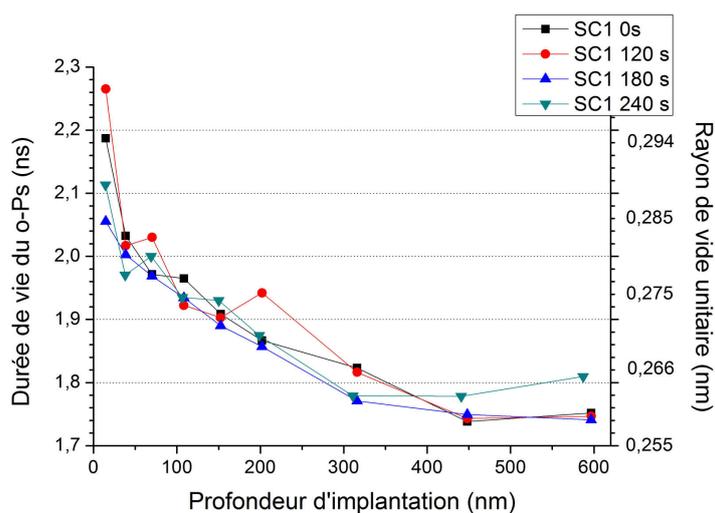


FIGURE 5.11 – Evolution de la valeur de volume libre dans la bicouche dBARC / résine sur TiN en fonction de la durée de traitement SC1

**La gravure humide par solution de type SC1 n'affecte donc pas les valeurs de densité ou de volume libre du dBARC ou de la résine.**

Les différents échantillons étudiés présentent par ailleurs des valeurs moyennes de diamètres de pores comprises entre 5 et 6 Å. Comme indiqué dans le chapitre 1 (section 1.4.3), ces valeurs sont trop faibles pour permettre un mode de diffusion d'espèces par les pores dans ce matériau, ce mode de diffusion nécessitant des diamètres de pores supérieurs à 10 Å. La diffusion d'espèces dans ces polymères se fera donc selon un mode de diffusion en solution.

#### 5.1.4 Conclusion sur l'origine des modifications morphologiques observées

Ces résultats montrent donc que l'apparition des marques observées par microscopie optique au niveau des motifs de résine après gravure SC1 n'est pas due à une modification en surface ou dans le volume de la bicouche dBARC / résine, mais à une modification de la topographie du film de TiN sous-jacent. On n'observe pas de phénomène de formation de cloques entre le matériau et la résine, comme observé précédemment lors du traitement chimique de résines étalées sur  $SiO_2$  par du HF (section 3.1.2). Au cours du traitement chimique, on ne note par ailleurs pas de modifications des paramètres physiques des polymères attestant leur endommagement lors de la gravure humide ou la formation d'éventuels chemins de pénétration.

## 5.2 Etude physicochimique des modifications de la surface de TiN post gravure

Les études précédentes ont donc mis en évidence la modification de la surface du TiN situé sous la bicouche de résine lors de la gravure humide. Elles ont par ailleurs montré la formation d'îlots de dimensions supérieures à celles de l'empilement métallique initial. Ainsi la formation de ces îlots ne peut pas être due uniquement à la gravure du TiN par la solution de SC1 ayant traversé la résine lors de la gravure humide. On cherche donc dans cette partie, en utilisant plusieurs méthodes de caractérisation telles que l'XPS ou le ToF-SIMS, à déterminer la nature des modifications de la surface de TiN au cours de la gravure.

### 5.2.1 Analyse XPS de l'interface TiN / dBARC

On cherche dans un premier temps à analyser l'évolution de la surface de TiN en fonction de la durée de traitement SC1 par spectroscopie XPS. En effet, cette technique est rapide et facile d'accès en salle blanche, et permet donc des analyses sur un grand nombre d'échantillons et en plusieurs positions sur une même plaque. Afin d'analyser la composition de la surface de TiN, il est néanmoins nécessaire de retirer la bicouche dBARC/résine : en effet, la profondeur d'analyse de l'XPS est de l'ordre de 8 nm, pour une épaisseur de bicouche de plus de 200 nm.

L'étude se fait sur des échantillons avec un film de 35 Å de TiN, sur lesquels sont déposés sans exposition le dBARC et la résine, qui recouvrent donc l'intégralité de la surface de la plaque. Différentes durées de traitement SC1 sont ensuite appliquées sur les plaques, entre 0 et 270 s. Par la suite, la bicouche résine / dBARC est retirée par solvant afin de permettre l'analyse des échantillons par XPS. Le choix du retrait par solvant, qui laisse une couche organique d'environ 2 nm d'épaisseur en surface du TiN, se justifie par la volonté de ne pas endommager la surface de TiN par un plasma, pouvant entraîner potentiellement une gravure ou une oxydation du TiN.

L'étude se fait en premier lieu en comparant les spectres XPS pour les différents échantillons sur des points placés en centre de plaque. L'évolution du spectre du  $Ti_{2p}$  en fonction de la durée de SC1 est présentée sur la figure 5.12(a). On constate une relative stabilité de la composante de  $TiO_2$  au cours du temps, ainsi qu'une forte baisse de l'aire de celles de Ti-O-N et Ti-N. Ces observations sont confirmées par l'analyse de l'évolution du ratio de chacune de ces composantes en fonction de l'aire totale de la composante  $Ti_{2p(3/2)}$ , détaillée sur la figure 5.12(b). On observe notamment à partir d'une durée de gravure SC1 de 180 s une forte augmentation de la proportion en composante  $TiO_2$ , qui supprime la composante Ti-O-N, pourtant majoritaire dans la couche avant gravure. La proportion de la composante de Ti-N augmente quant à elle légèrement au cours du traitement.

## 5.2. ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DES MODIFICATIONS DE LA SURFACE DE TIN POST GRAVURE

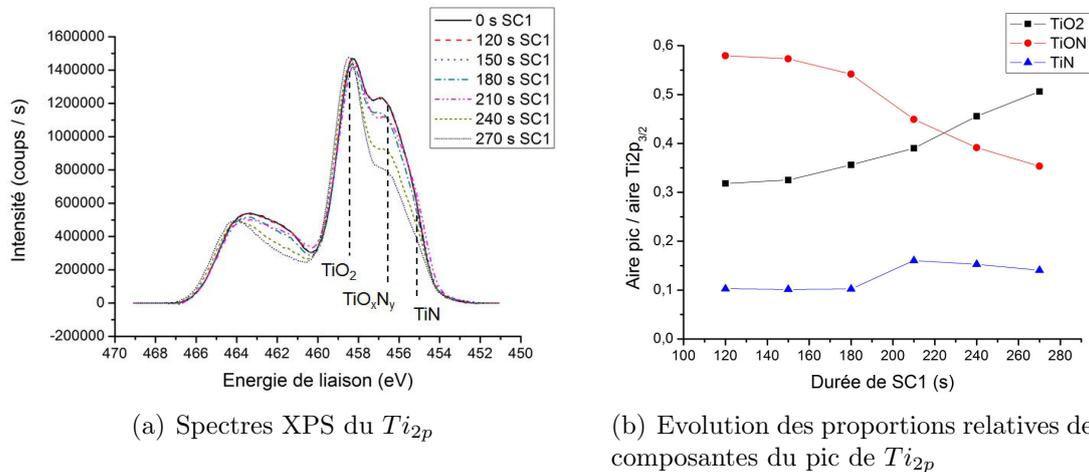


FIGURE 5.12 – Evolution du spectre XPS du  $Ti_{2p}$  pour différentes durées de traitement SC1 (a), et de la répartition en proportion des pics associés aux liaisons du titane (b) pour des points de mesure en centre de plaque

Des inspections optiques ont été effectuées sur les différents échantillons préalablement à l'étape de retrait de résine par solvant. On remarque notamment l'apparition de marques dans la résine à partir d'un traitement chimique SC1 de 240 s. Comme précédemment, on constate (tableau 5.4) une augmentation de la surface recouverte par ces marques au cours du temps de gravure, ainsi qu'une non-uniformité de leur répartition sur la plaque, celles-ci recouvrant une plus grande surface en centre qu'en bord de plaque (tableau 5.1).

Durée SC1 (s)	0 → 210	240	270
Fraction de surface recouverte (%)	0	25,1	34,6

TABLEAU 5.4 – Evolution de la surface recouverte par les marques en fonction de la durée de SC1.

On cherche donc à déterminer si cette non-uniformité constatée optiquement entraîne par ailleurs des différences au niveau des analyses XPS. Pour cela, on étudie la composition de la couche de TiN en plusieurs points répartis sur un rayon de la plaque, pour des échantillons :

- Sans traitement SC1
- Avec un traitement « court » de 120 s de SC1, n'occasionnant pas d'apparition de marques

## CHAPITRE 5. ETUDE DE LA DIFFUSION DES CHIMIES DE GRAVURE À TRAVERS LA RÉSINE

- Avec un traitement long de 270 s, qui entraîne des modifications morphologiques de la surface de TiN

Les superpositions des spectres XPS du  $Ti_{2p}$  en fonction de la position sur la plaque pour les deux premiers échantillons sont représentés en figure 5.13. Dans ces deux cas, on n'observe pas de variation significative au niveau de l'oxydation du matériau entre centre et bord de plaque.

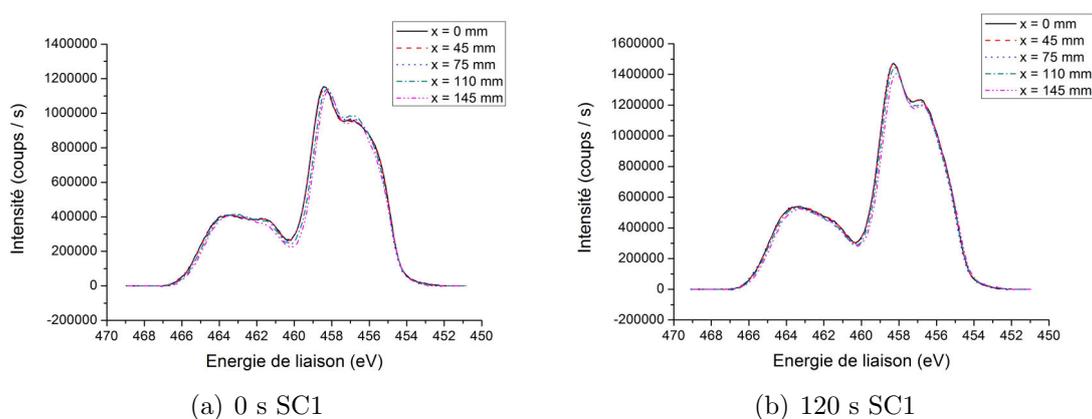


FIGURE 5.13 – Evolution du spectre XPS du  $Ti_{2p}$  en différents points de mesure répartis sur le rayon de la plaque 300 mm pour des échantillons sans traitement SC1 (a), et ayant reçu un traitement SC1 de 120 s (b).

Pour l'échantillon ayant subi un traitement SC1 de 270 s, le comportement est tout autre, comme l'illustre la figure 5.14(a). On remarque en effet de fortes disparités au niveau de l'état d'oxydation du TiN, celui-ci semblant être plus oxydé en centre qu'en bord de plaque. Ceci est confirmé par l'étude de l'évolution de l'aire de chacune des composantes, exposée en figure 5.14(b). On remarque dans ce cas une forte oxydation du centre de plaque (entre 0 et 45 mm) avec une prépondérance de la composante de  $TiO_2$ . Par la suite, l'oxydation de la couche tend à diminuer à mesure que les points de mesure s'éloignent du centre, avec dans ce cas une prépondérance de la composante Ti-O-N, comme pour les échantillons n'ayant pas reçu de gravure SC1 prolongée. Là aussi, on n'observe aucune évolution de l'aire relative de la composante de Ti-N.

Afin d'établir si ces modifications de surfaces ne sont pas liées au retrait par solvant appliqué sur les plaques afin de pouvoir effectuer les analyses XPS, des analyses similaires sont effectuées après gravure partielle de la résine à l'aide d'un canon à clusters d'atomes d'argon de type GCIB, dont le principe de fonctionnement est décrit au chapitre 2. Ce type de gravure permet de retirer des matériaux « fragiles »

## 5.2. ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DES MODIFICATIONS DE LA SURFACE DE TIN POST GRAVURE

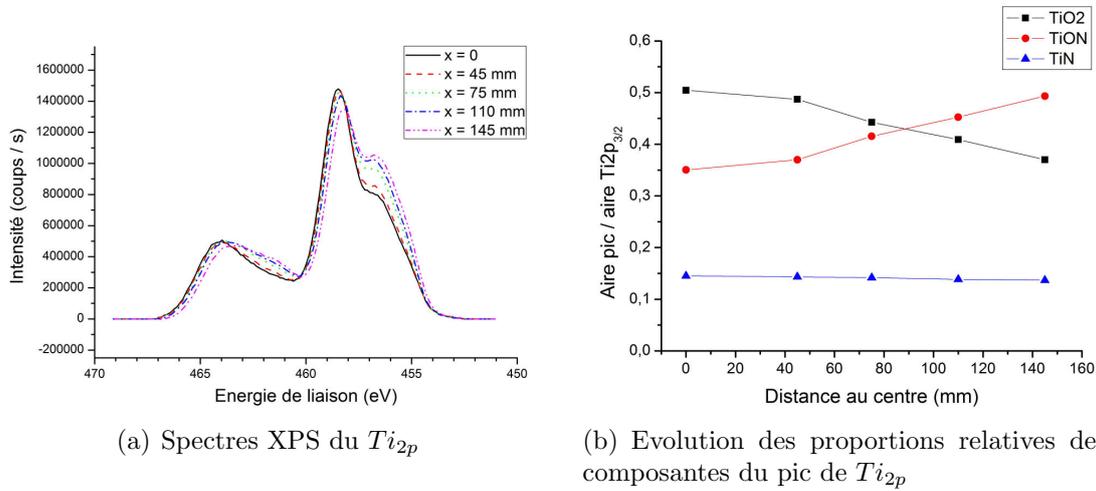


FIGURE 5.14 – Evolution du spectre XPS du  $Ti_{2p}$  en différents points de mesure répartis sur le rayon de la plaque 300 mm (a), et de la répartition en proportion des pics associés aux liaisons du titane (b) pour un échantillon ayant reçu un traitement SC1 de 270 s

tels que les polymères monocouche par monocouche. Afin d'éviter tout endommagement par ce faisceau du TiN sous la résine, la gravure de l'empilement dBARC / résine est arrêtée juste avant son retrait complet, en laissant en place une fine couche de dBARC. Les échantillons étudiés sont constitués d'un film de 35 Å de TiN, sur lequel a été effectué l'étalement du dBARC et de la résine avec exposition minimale. Sur l'un des échantillons, un traitement SC1 de 270 s a été appliqué, entraînant l'apparition de marques au niveau de la résine. Pour cette série d'analyse, la taille du spot XPS est de  $10 \times 10 \mu m^2$ , et l'angle de collection  $\theta$  est à  $45^\circ$ , l'échantillon est donc sondé moins profondément que pour les analyses XPS précédentes, ce qui rend l'effet de phénomènes de surfaces tels que l'oxydation du TiN d'autant plus visibles.

La figure 5.15(a) illustre l'évolution de la composante  $Ti_{2p}$  dans les deux cas, et la figure 5.15(b) la répartition des différents éléments dans la composition du film métallique. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus précédemment après retrait par solvant : on observe là aussi une forte oxydation de la couche de TiN, avec une prépondérance de la composante Ti-O. Ces expériences permettent donc de confirmer que l'oxydation du TiN est bien due au traitement SC1 à travers la résine, et non à l'action du solvant employé lors des analyses précédentes pour retirer la résine.

Ces résultats montrent donc une corrélation directe entre la répartition des îlots sur la plaque et l'état d'oxydation de la couche de TiN. Ces analyses par XPS ne permettent cependant pas de décorrélérer la composition chimique entre les zones situées à l'intérieur et en-dehors des îlots, en raison d'une zone d'analyse de 150 x

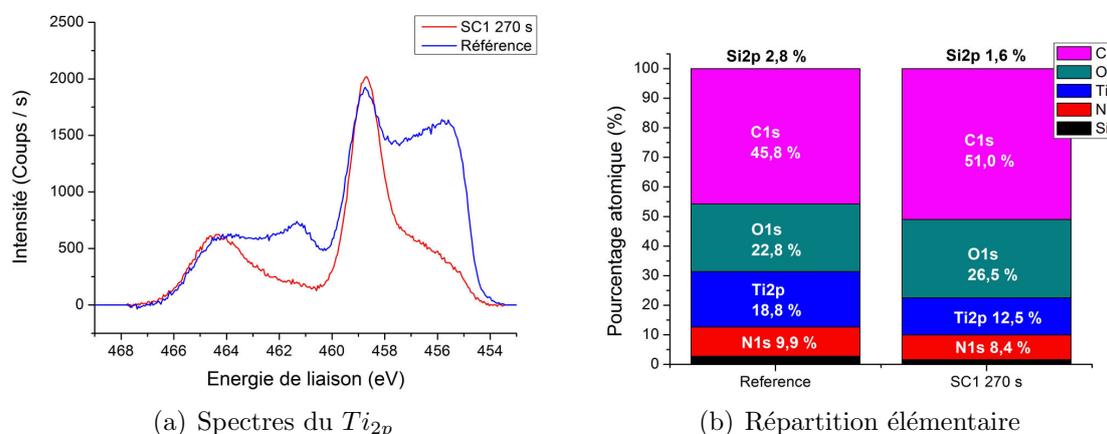


FIGURE 5.15 – Superposition des spectres XPS du  $Ti_{2p}$  (a) et compositions élémentaires respectives (b) pour des échantillons de référence et traité SC1 (270 s), après retrait partiel de la couche de résine par canon à clusters d’atomes d’argon.

$150 \mu m^2$ , alors que le diamètre des îlots de TiN est au maximum de  $10 \mu m$ .

### 5.2.2 Analyse de la surface par ToF-SIMS

Afin d’étudier précisément la composition à l’intérieur des îlots formés après gravure SC1 dans le TiN, on procède à l’analyse par spectroscopie de masse ToF-SIMS d’échantillons similaires à ceux étudiés dans la partie précédente. En raison de la longueur d’analyse et de traitement de données, il n’est cependant possible d’étudier que deux échantillons : une référence sans traitement chimique et un échantillon ayant reçu 270 s de SC1, ayant occasionné l’apparition d’îlots visibles par microscopie optique. A des fins de comparaison avec les analyses XPS précédentes et pour réduire le temps de gravure de la bicouche dBARC / résine, les échantillons étudiés reçoivent un retrait par solvant ne laissant qu’une épaisseur de 2 nm de résidu de dBARC en surface du TiN. Les conditions d’analyse sont détaillées dans le tableau 5.5.

Etape	Conditions	
Bombardement	Cs 500 eV	$500 \times 500 \mu m^2$
Analyse	$Bi^+$ 25 kV cycles 50 $\mu s$	$100 \times 100 \mu m^2$ résolution 512 pixels
Acquisition	2 s sputter / 2 scans	300 scans

TABLEAU 5.5 – Conditions d’analyse ToF-SIMS

Avec cette technique, l’échantillon subit des abrasions successives et on obtient

## 5.2. ETUDE PHYSICOCHEMIE DES MODIFICATIONS DE LA SURFACE DE TIN POST GRAVURE

---

donc un profil en épaisseur de celui-ci. La taille de la zone d'analyse est de  $100 \times 100 \mu m^2$ , et la résolution de 512 pixels. Cette résolution permet donc une analyse élémentaire avec une résolution bien plus fine que l'XPS. Il est ainsi possible de réaliser des visualisations 3D de chaque échantillon, l'intensité correspondant alors à la quantité d'ions étudiés collectés en chaque position (x,y) sur toute la profondeur d'analyse z. La vitesse de gravure par ToF-SIMS est dépendante de la nature du matériau gravé, et on peut donc assister à des gravures plus ou moins rapides dans les différents matériaux présents dans l'empilement. Pour l'analyse de ces résultats, le choix est donc fait de laisser les mesures de profondeurs sans unité, et de les exprimer en nombre de balayages.

La figure 5.16 représente la visualisation 3D de la répartition des ions  $Si^-$  et  $TiO^-$  dans le volume analysé pour la référence (respectivement 5.16(a) et 5.16(c) ) et l'échantillon traité par SC1 (5.16(b) et 5.16(d)). Pour ce qui est de la référence, on observe une répartition de chacun des ions homogène sur toute la zone d'analyse, le  $TiO^-$  apparaissant en surface de l'échantillon et le  $Si^-$  en profondeur. Pour l'échantillon traité par SC1, la répartition est bien différente, on constate en effet :

- Pour les ions  $TiO^-$  la présence de zones bien plus riches que d'autres, la répartition en profondeur de cet ion allant dans ce cas jusqu'aux limites de la profondeur analysée (300 scans)
- Pour les ions  $Si^-$  des zones totalement déplétées, dans lesquelles aucune collection de ce type d'ion ne se fait

En superposant les visualisations 3D de ces deux ions, on se rend alors compte que les zones riches en  $TiO^-$  correspondent exactement à celles pauvres en  $Si^-$ . Le silicium étant placé dans l'empilement en-dessous du TiN, cela traduit donc la présence à ces emplacements de zones de forte épaisseur de TiN : les « îlots » repérés par AFM. La comparaison avec les profils AFM obtenus précédemment montre en effet des morphologies similaires.

La présence de grandes différences de quantité d'ions collectés entre ces deux zones permet d'envisager l'extraction d'un profil de répartition en épaisseur pour chaque zone indépendamment. On prend alors comme référence l'analyse 3D de l'ion  $O^-$ , sur laquelle on se base pour appliquer un seuil entre zones de fortes et faibles intensités collectées :

- Les pixels regroupant les intensités comprises entre 0 et 20% de l'intensité maximale sont considérés « en dehors des îlots ».
- Les pixels regroupant les intensités comprises entre 50 et 100% de l'intensité maximale sont considérés « à l'intérieur des îlots ».

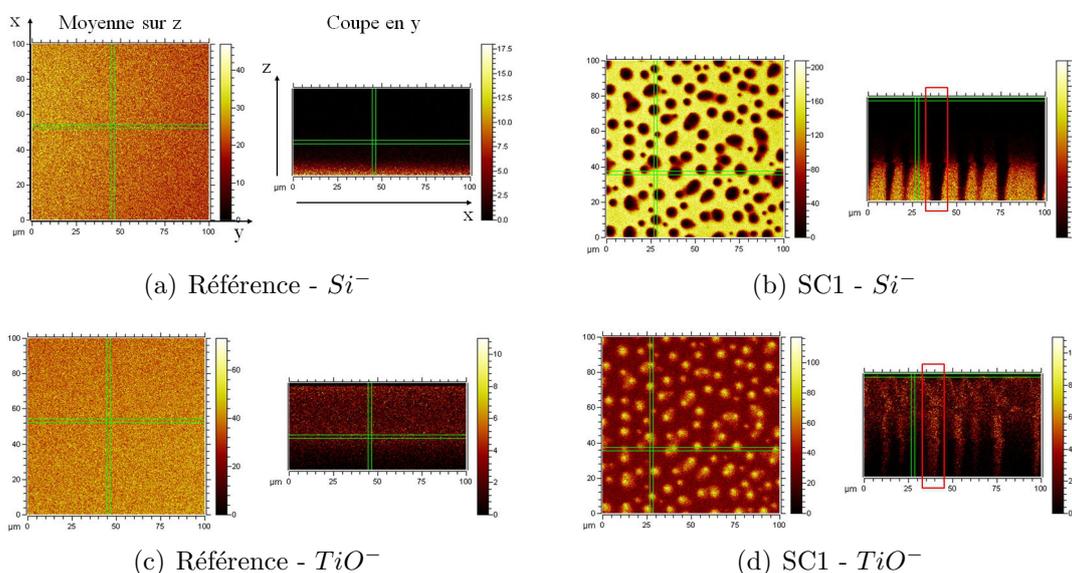


FIGURE 5.16 – Visualisations 3D et profils en épaisseur obtenus par ToF-SIMS pour les ions  $Si^-$  (a, b) et  $TiO^-$  (c, d) pour l'échantillon de référence (a, c) et celui ayant reçu un traitement SC1 de 270 s (b, d).

La figure 5.17 représente les zones concernées dans chacun des cas, après application de ce seuil. Afin de pouvoir comparer entre eux les profils extraits pour chaque zone, il est nécessaire de normaliser les valeurs obtenues. Pour cela, on normalise chaque série de données en fonction de la quantité de pixels extraits de l'image d'origine, et en se rapportant à la résolution initiale de 512 x 512 pixels. Le facteur de normalisation est ainsi de 1 pour la référence, où aucun seuil n'est appliqué, de 13,3 pour la zone située dans les îlots et de 4,9 en-dehors des îlots. On observe sur les profils de l'échantillon après SC1 des interférences situées à environ 70, 83 et 100 balayages (figure 5.18). Celles-ci sont dues à une instabilité au niveau de la source de  $Bi^{3+}$  apparue au cours de la mesure et ne sont donc pas représentatives d'une quelconque variation au niveau de la composition de l'échantillon.

La figure 5.18 illustre les profils obtenus pour les ions  $TiO^-$  (5.18(a)) et  $Si^-$  (5.18(b)) pour chacune de ces zones. Pour le  $TiO^-$ , on remarque en premier lieu que les profils obtenus pour la référence sans traitement chimique et la zone située en-dehors des îlots pour l'échantillon traité par SC1 ont une forme tout à fait similaire. On observe néanmoins un décalage entre ces profils au moment où l'intensité d'ions commence à chuter. En effet, ce déclin est observé pour la référence après 160 balayages, alors que pour la zone « hors îlots » il apparaît dès 125 balayages. Un décalage similaire est observé pour le profil de l'ion  $Si^-$ , où dans ce cas l'augmentation du signal apparaît plus tôt dans la région hors îlots (vers 160 scans), que dans la référence où celle-ci n'est marquée qu'après 200 scans. Ceci montre donc qu'après

## 5.2. ETUDE PHYSICOCHEMIE DES MODIFICATIONS DE LA SURFACE DE TIN POST GRAVURE

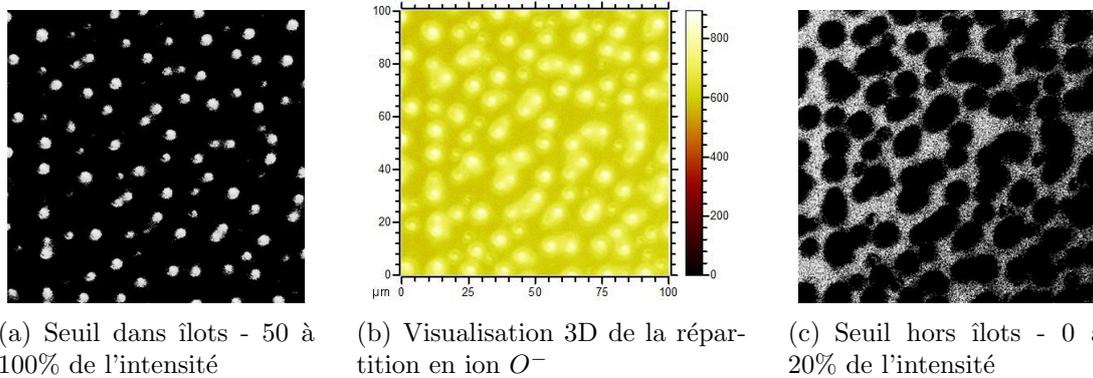


FIGURE 5.17 – Détermination des pixels situés dans (a) et en dehors (c) des îlots par application d'un seuil sur l'intensité en ions  $O^-$  (b) collectés.

traitement SC1, la couche de TiN est moins épaisse dans la zone située en-dehors des îlots que dans la référence : **on a donc eu une gravure de cette couche à travers la résine durant le traitement chimique.**

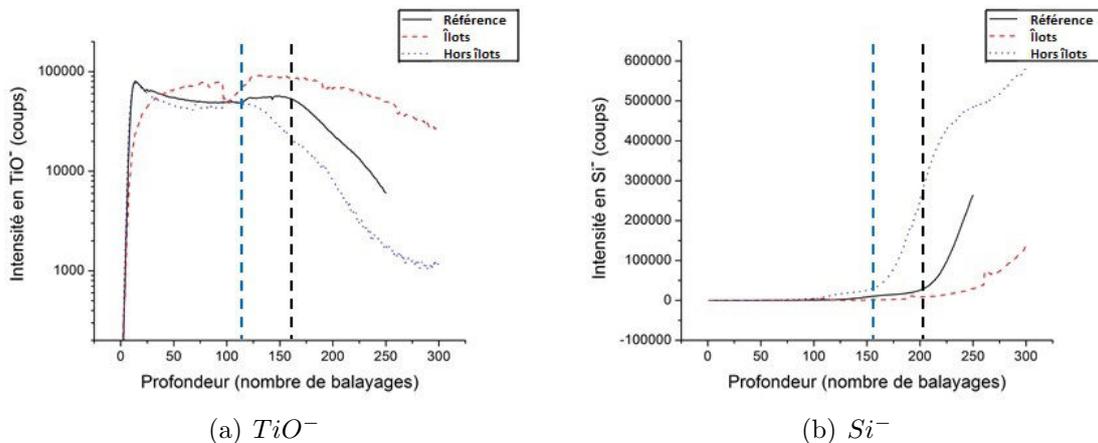


FIGURE 5.18 – Superposition des profils obtenus pour les ions  $TiO^-$  (a) et  $Si^-$  (b) dans les différentes zones étudiées.

Les profils obtenus pour ces ions à l'intérieur des îlots diffèrent quant à eux de ceux obtenus pour les deux zones d'analyse précédentes. En effet, bien que cette zone soit considérablement plus oxydée sur l'ensemble du volume d'analyse, l'extrême surface semble contenir moins d'ions  $TiO^-$  que celle des échantillons de référence et hors des îlots. Par ailleurs, la détection de cet ion se fait sur tout le volume d'analyse et la chute de l'intensité détectée n'apparaît que très faiblement et dans les derniers balayages. Ce comportement est confirmé par l'analyse du  $Si^-$ , dont l'intensité tend à augmenter beaucoup plus « tard » dans la gravure que pour les

deux cas précédents, autour de 250 balayages, et dans des proportions bien moins importantes. Cela confirme l'épaisseur bien plus importante de la couche métallique au niveau des îlots par rapport à l'épaisseur de couche initiale.

A partir de ces résultats, on peut donc remonter à une épaisseur de TiN consommée en-dehors des îlots. En considérant par exemple le déclin de l'intensité de  $TiO^-$  après 160 scans pour la référence, équivalent à une épaisseur de film de 35 Å, on obtient donc pour la partie située hors des îlots pour laquelle cette intensité commence à décroître après 125 scans une épaisseur d'environ 27 Å, soit une consommation de 8 Å de TiN par le SC1 ayant diffusé à travers l'empilement dBARC / résine.

Une analyse similaire est effectuée pour la composition en carbone de la couche, à partir de l'analyse de l'ion  $C_2H^-$ . Les profils sont réunis en figure 5.19(a). On observe en premier lieu pour tous les échantillons une forte détection en surface d'échantillon, due à la présence de la couche organique résiduelle. Par la suite, on observe un comportement similaire à celui effectué pour l'ion  $TiO^-$ . En effet, les profils pour la référence et en-dehors des îlots sont tout à fait similaires, et montrent une très faible présence de carbone dans la couche métallique. En revanche, cette présence d'ions  $C_2H^-$  est beaucoup plus marquée à l'intérieur des îlots formés après gravure SC1, avec une concentration environ 20 fois plus importante que dans la référence.

De nombreux autres éléments contaminants sont par ailleurs observés en plus grande quantité à l'intérieur des îlots, tel que le chlore, le soufre ou le fluor. C'est pour ce dernier élément que la contamination est la plus marquée, comme l'illustre la figure 5.19(b). Ici aussi, les profils de la référence et de la zone hors îlots sont très similaires, avec une forte concentration de fluor en surface, dû à la contamination de l'échantillon par exposition à l'atmosphère de la salle blanche. Une augmentation de la quantité de fluor est par ailleurs visible dans les deux cas au niveau de l'interface TiN / HfSiON, et traduit là aussi une contamination due à l'exposition à l'air ambiant de la surface de HfSiON avant dépôt du TiN. La composition des îlots montre quant à elle une présence bien plus importante de fluor sur toute l'épaisseur analysée.

La présence de fluor à l'intérieur des îlots est donc avérée, et ne semble donc pas être due à la contamination de la surface par exposition à l'atmosphère de la salle blanche. On cherche donc à déterminer si ce fluor pourrait provenir de la composition du dBARC ou de la résine. Pour cela, des analyses sont menées à l'aide d'unToF-SIMS équipé d'un canon à clusters d'ions d'argon de type GCIB (décrit au chapitre 2), permettant l'analyse de matériaux fragiles tels que les polymères. Ces analyses (non présentées ici) montrent notamment la présence de fluor dans la composition de ces deux polymères, sous la forme d'ions tels que  $CH_2OF^-$ .

## 5.2. ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DES MODIFICATIONS DE LA SURFACE DE TIN POST GRAVURE

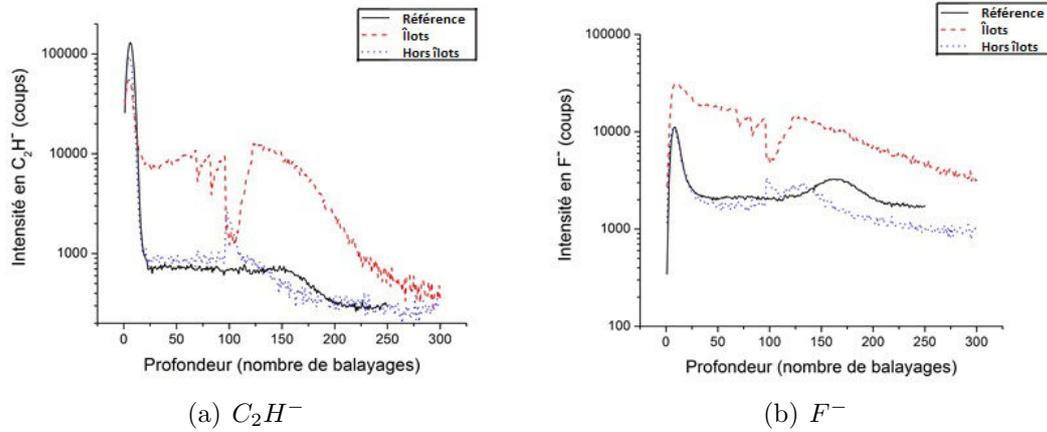


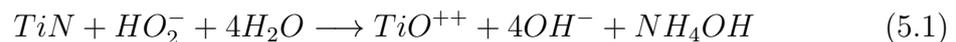
FIGURE 5.19 – Superposition des profils obtenus pour les ions  $C_2H^-$  (a) et  $F^-$  (b) dans les différentes zones étudiées.

### 5.2.3 Discussion – Mécanisme de formation

Toutes les analyses menées sur ces différents types d'échantillons permettent donc d'avancer des hypothèses concernant le mécanisme de formation des « îlots » à la surface du TiN recouvert de résine après traitement chimique prolongé de celle-ci.

En premier lieu, les analyses ToF-SIMS mettent en évidence la gravure de la couche de TiN dans les zones situées entre les îlots. La bicouche de résine ayant été déposée sur l'ensemble de la plaque et non exposée, cette gravure ne peut être le fait que de la pénétration des espèces chimiques de gravure à travers la résine jusqu'à l'interface TiN / dBARC.

Par ailleurs, les analyses XPS montrent dans la couche une augmentation de la part de la composante de  $TiO_2$  couplée à une forte diminution de celle de Ti-O-N, la composante de TiN restant stable. Le mécanisme de gravure du TiN par SC1 proposé par Verhaverbeke et al. [99] permet de donner une explication à ce phénomène. Dans ce cas, la gravure du métal se fait par une alternance d'oxydation et gravure, comme illustré par l'équation 5.1.



L'ion  $HO_2^-$  constitue l'espèce prépondérante de gravure. On assiste dans un premier temps à l'oxydation de la couche de TiN en  $TiO^{++}$ , suivie par la réaction du  $TiO^{++}$  avec l'ion  $HO_2^-$ , entraînant la formation de complexes  $[TiO^{++} \cdot HO_2^-]$  qui sont alors évacués. L'alternance d'oxydation et de gravure permet d'expliquer la forte diminution de la composante Ti-O-N, l'oxynitride  $TiO_xN_y$  étant oxydé puis gravé

au cours du processus. La stabilité en proportion du TiN est due au fait que, comme illustré dans le chapitre 3, la couche de TiN sur laquelle est effectuée la lithographie est en fait naturellement oxydée par exposition à l'air ambiant. Une grande partie du film de 35 Å se retrouve donc totalement ( $TiO_2$ ) ou partiellement ( $TiO_xN_y$ ) oxydée, avec une composante non-oxydée présente uniquement en profondeur dans le film. La stabilité de cette composante vient du fait que la gravure de la couche n'a pas encore été suffisante pour atteindre cette couche enterrée, qui n'a donc pas subi de modification durant le traitement chimique SC1.

Les mesures AFM montrent par ailleurs que la hauteur des îlots formés, pouvant atteindre 10 nm, dépasse l'épaisseur de l'empilement métallique déposé initialement. Les analyses ToF-SIMS confirment par ailleurs la présence de TiO dans ces îlots, ainsi que d'une part non négligeable de carbone. On émet donc l'hypothèse que les produits de gravure, plutôt que d'être évacués comme dans le cas d'une gravure « classique » du TiN à nu par le SC1, sont accumulés à la surface en raison de l'environnement confiné créé par la bicouche de résine et dBARC. L'augmentation de la surface recouverte par ces îlots au cours du temps de gravure accrédite cette hypothèse, la quantité de résidus augmentant logiquement de concert avec l'épaisseur de film retirée. La présence de carbone à l'intérieur de ces îlots est un autre élément de preuve : en effet, les analyses ToF-SIMS ont montré qu'une quantité extrêmement faible de carbone était détectable dans le film de TiN « initial ». Cette présence de carbone s'explique par le re-dépôt des produits de gravure dans un environnement riche en carbone, de l'interface avec le dBARC. On assiste donc à un « emprisonnement » de ce carbone dans la matrice de TiO accumulé durant ce processus. La présence de fluor, lui aussi présent dans la résine et le dBARC, dans les îlots peut s'expliquer de manière analogue. La figure 5.20 donne une représentation schématique de ce mécanisme de formation des « îlots » par la gravure du TiN en présence de résine.

La formation de ces îlots en surface du matériau s'explique notamment par la très faible solubilité du titane en solution aqueuse (le  $TiO_2$  est insoluble dans l'eau), notamment à pH basique. La gravure du film de TiN entraîne donc une production continue de produits de réaction très peu solubles, sans renouvellement de la solution de gravure qui mène donc à l'accumulation de ces produits en surface du TiN.

### 5.2.4 Lien avec les analyses précédentes

Le mécanisme proposé est cohérent avec l'étude des phénomènes menée dans les chapitres 3 et 4. En effet, on observe les mêmes différences de comportement entre bord et centre de plaque, la surface recouverte par les îlots étant supérieure en centre qu'en bord. Ces îlots étant formés des produits de la réaction de gravure du TiN, leur taille est donc directement liée à la vitesse de gravure du matériau. Ce phéno-

## 5.2. ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DES MODIFICATIONS DE LA SURFACE DE TIN POST GRAVURE

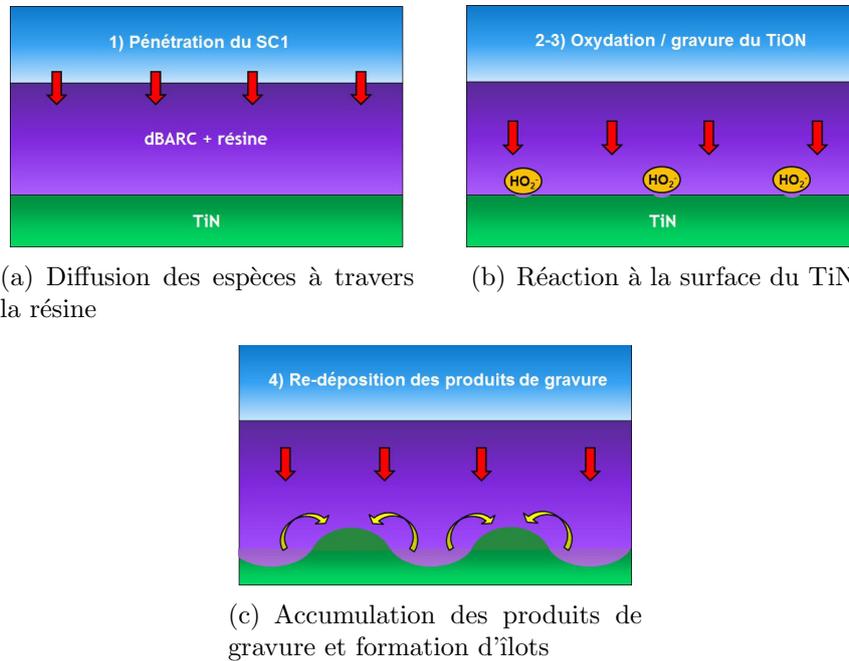


FIGURE 5.20 – Mécanisme de formation des « îlots » de TiO<sub>2</sub> à la surface du TiN par la diffusion des espèces de gravure à travers la résine durant le traitement SC1.

mène est donc cohérent avec les observations du chapitre 4, montrant une vitesse de gravure plus importante en centre de plaque qu'en bord.

Ces analyses ne permettent cependant pas d'expliquer l'effet du temps d'attente entre dépôt métallique et étape de lithographie, la vitesse de gravure du TiN par la solution de SC1 ne variant pas significativement avec ce temps d'attente post dépôt métallique.

### 5.3 Contrôle de la pénétration des solutions de gravure

Il a donc été démontré dans la partie précédente que la diffusion de la solution de gravure SC1 à travers la bicouche dBARC / résine entraînait une dégradation de la surface de TiN. On a donc cherché dans cette partie à comprendre les mécanismes de diffusion des espèces chimiques de gravure au travers du système de résine et de mesurer cette cinétique de diffusion, afin de proposer d'éventuelles modifications dans le procédé pour empêcher la dégradation de la surface du matériau qu'elle recouvre. Pour cela, un dispositif de mesure de la diffusion de liquide dans un matériau basé sur la spectroscopie infrarouge en mode MIR a été développé.

#### 5.3.1 Principe des mesures de diffusion par ATR-FTIR

La mesure de la diffusion d'espèces liquides par ATR-FTIR a été développée par Fieldson et Barbari au début des années 1990 [100, 101]. Le principe de cette technique est illustré en figure 5.21. Il consiste à placer le film de polymère dans lequel on souhaite évaluer la diffusion d'un pénétrant sur un cristal ATR, puis de faire traverser ce cristal par un rayonnement infrarouge. Une onde évanescente est alors formée dans le matériau que l'on souhaite étudier, donnant des informations sur la nature chimique de l'interface comme illustré dans le chapitre 2.

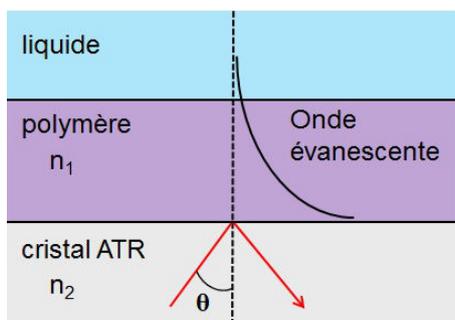


FIGURE 5.21 – Principe de l'étude de la diffusion d'espèces liquides dans un film polymérique par ATR-FTIR

Si on introduit un pénétrant, qu'il soit liquide ou gazeux, dans le matériau étudié, le champ évanescent va alors absorber les fréquences propres aux liaisons chimiques présentes dans ce pénétrant, et ainsi modifier l'intensité de l'onde réfléchi. L'intensité du champ évanescent est maximale à l'interface avec le cristal ATR, puis décroît de manière exponentielle en s'éloignant de l'interface dans le matériau étudié, comme le montre l'équation 5.2 [102] :

$$E = E_0 \exp(-\gamma z) \quad (5.2)$$

Où  $E_0$  représente l'intensité du champ évanescent à l'interface,  $z$  la distance à l'interface et  $\gamma$  est un facteur défini par la relation 5.3 :

$$\gamma = \frac{2n_2\pi \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2}}{\lambda} \quad (5.3)$$

Où  $n_1$  et  $n_2$  correspondent respectivement aux indices de réfraction du matériau étudié et du milieu de propagation de l'onde,  $\lambda$  est la longueur d'onde et  $\theta$  l'angle d'incidence du rayon infrarouge. En combinant l'équation du champ évanescent (E) avec la loi de Beer-Lambert qui décrit l'absorption de lumière aux propriétés du milieu traversé, on obtient alors l'équation 5.4 reliant l'absorbance mesurée  $A$  avec la position dans le film d'épaisseur  $L$  et la concentration en espèce pénétrante  $C$  :

$$A = \int_0^L N \varepsilon^* C \exp(-2\gamma z) dz \quad (5.4)$$

Où  $N$  correspond au nombre de réflexions dans le cristal ATR et  $\varepsilon^*$  le coefficient d'extinction molaire normalisé à l'intensité du rayonnement incident.

Ainsi, l'intensité des bandes d'absorption formées par les espèces pénétrantes varie en fonction de la position de ces espèces dans le matériau par rapport à la surface du cristal ATR. Il est donc possible de caractériser la diffusion de ces espèces dans le matériau à partir des variations d'intensité des bandes d'absorption relatives aux molécules en question. La diffusion d'espèces dans un polymère à coefficient de diffusion ( $D$ ) constant se fait dans le cadre d'une diffusion suivant la loi de Fick selon l'équation 5.5 :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (5.5)$$

Où  $C$  correspond à la concentration de l'espèce pénétrante. Dans le cas d'une diffusion Fickienne, les expériences de mesure de la cinétique de sorption [103] permettent d'étudier la cinétique de diffusion de molécules dans un matériau en résolvant cette équation. Dans le cas d'un film ayant une face en contact avec une solution de pénétrant, l'équation définissant la concentration de pénétrant à un temps  $t$  après immersion et à une position  $z$  dans le film est alors de la forme :

$$\frac{C}{C_\infty} = 1 - \frac{4}{\pi} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \left[ \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left[ \frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2} \right] \cdot \cos \left[ \frac{(2n+1)\pi z}{2L} \right] \right] \quad (5.6)$$

Où  $L$  représente l'épaisseur du film et  $C_\infty$  la concentration à l'équilibre. En substituant cette équation dans l'équation 5.4 décrivant l'absorbance à une position donnée du film en fonction de la concentration en pénétrant, on obtient alors l'équation 5.7 :

$$\frac{A_t}{A_\infty} = 1 - \frac{8\gamma}{\pi[1 - \exp(-2\gamma L)]} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \left[ \frac{\exp\left(\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2}\right) \left[ \frac{(2n+1)\pi}{2L} \exp(-2\gamma L) + (-1)^n (2\gamma) \right]}{(2n+1) \left( 4\gamma^2 + \frac{(2n+1)\pi}{2L} \right)} \right] \quad (5.7)$$

Où  $A_t$  correspond à l'absorbance mesurée à un temps  $t$  et  $A_\infty$  l'absorbance à l'équilibre. Cette équation permet donc, à partir des données d'absorption obtenue par ATR-FTIR d'établir à la fois le coefficient de diffusion d'une espèce à travers un film polymérique et de donner des informations sur la quantité d'espèce absorbée, par la valeur de  $A_\infty$ .

### 5.3.2 Dispositif de mesure MIR

#### Dispositif expérimental

Les mesures effectuées par ATR-FTIR, permettent une analyse in situ de l'évolution de la diffusion de liquides dans un polymère. Une limitation majeure de cette technique, notamment pour son application dans un milieu industriel tel que la microélectronique, est que le film de polymère doit être déposé sur le cristal ATR. Ainsi, dans le cadre de l'étude de résines il n'est pas possible d'effectuer les différentes étapes d'étalement et recuit dans les équipements de lithographie de production. Les conditions de dépôt ne peuvent donc pas être strictement les mêmes que celles utilisées pour le procédé de fabrication industriel.

### 5.3. CONTRÔLE DE LA PÉNÉTRATION DES SOLUTIONS DE GRAVURE

Afin de s'affranchir de cette limitation, une nouvelle technique de mesure de la diffusion basée sur le principe de l'ATR-FTIR a été développée au cours de cette thèse. Cette technique se base sur la configuration de mesures MIR développée au Leti par Rochat et al. et dont le principe est illustré en partie 2.2.3. Le cristal ATR est alors remplacé par la combinaison d'un substrat de silicium à l'intérieur duquel se font les réflexions multiples du faisceau infrarouge et de prismes d'entrée et de sortie, qui guident ce même faisceau. On peut alors déposer la couche dans laquelle on veut étudier la diffusion de liquides directement sur une plaquette de silicium comme celles utilisées de manière standard dans l'industrie de la microélectronique. Une cellule destinée à recueillir le liquide à faire diffuser est par la suite placée sur le substrat en contact direct avec le film à analyser.

Par cette technique et à la différence des autres configurations développées dans la littérature à partir du mode ATR-FTIR « standard » il est donc possible d'étudier des échantillons réalisés dans les mêmes équipements et avec les mêmes conditions que celles du procédé de fabrication. Les matériaux étudiés doivent cependant être déposés sur une surface au moins aussi grande que la zone d'étude. Par ailleurs, il n'est pas possible de déposer ces matériaux sur une surface très absorbante, métallique notamment, telle que le TiN. En effet, les surfaces conductrices comportent une grande quantité d'électrons libres, qui absorbent le rayonnement infrarouge et atténuent fortement le signal. Cette partie est consacrée à l'étude de la diffusion des solutions de gravure à l'intérieur de la résine, l'interaction entre ces liquides et la surface de TiN ayant été traitée en partie 5.1. On peut donc procéder à l'étalement de polymères directement sur plaque de silicium.

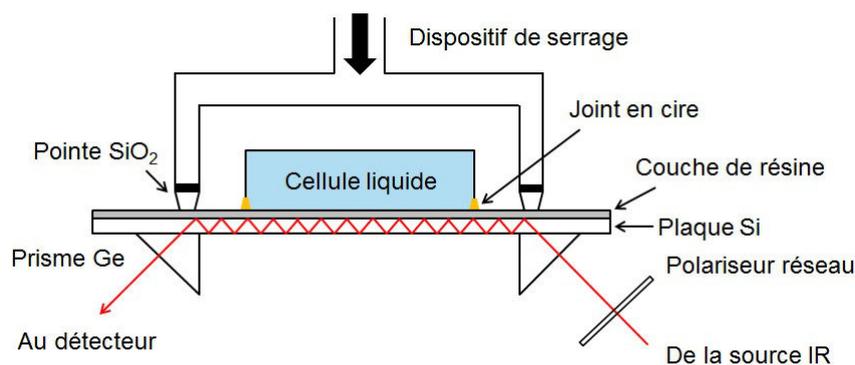


FIGURE 5.22 – Dispositif expérimental de mesure de la diffusion de liquides par spectroscopie infrarouge en mode MIR.

Le dispositif expérimental développé afin de réaliser ces expériences est détaillé sur la figure 5.22. Une cellule destinée à recueillir le liquide dont on veut mesurer la vitesse de diffusion dans la résine est fixée sur la face avant de l'échantillon, en

## CHAPITRE 5. ETUDE DE LA DIFFUSION DES CHIMIES DE GRAVURE À TRAVERS LA RÉSINE

---

contact avec la résine. L'échantillon est mis en contact avec les prismes d'entrée et de sortie et tenu en place par un dispositif de serrage.

Les dimensions de la cellule ont une grande importance pour les mesures de détection. En effet, plus l'écart entre les prismes d'entrée et de sortie est important, plus le nombre de réflexions à l'intérieur du substrat de silicium est grand et plus l'intensité du signal est importante. Les études préliminaires, réalisées sur des cellules de plus grandes dimensions que celle finalement retenue (contact avec l'eau sur 60 mm), montraient en effet une saturation du signal au niveau des bandes d'absorption OH autour de  $3000\text{ cm}^{-1}$  après injection de la solution aqueuse. Des dimensions de cellule inférieures ont donc été retenues, avec un espacement de 28 mm entre les deux prismes et un contact avec le liquide sur 20 mm. Le nombre de réflexions entre deux prismes peut être calculé selon la relation 5.8 :

$$N = \frac{Z}{e \cdot \tan \theta} \quad (5.8)$$

Où  $\theta$  représente l'angle de réflexion dans le substrat ( $36^\circ$ ),  $e$  l'épaisseur de l'échantillon (pour la plaque de silicium  $e = 0,772\text{ mm}$ ) et  $Z$  l'écart entre les deux prismes. Dans le cas présent, on a donc un total de 49 réflexions entre les deux prismes, et 35 réflexions au contact du liquide.

La nature des prismes détermine par ailleurs l'angle d'incidence du rayonnement infrarouge dans le silicium, ce qui impacte aussi le nombre de réflexions. Les prismes en silicium habituellement utilisés dans ce type d'expérience sont ainsi remplacés par des prismes en germanium. L'utilisation d'un prisme de nature et donc d'indice optique différent de celui du substrat en silicium entraîne un phénomène de réfraction à l'interface prisme / substrat, changeant ainsi l'angle de réflexion du rayonnement infrarouge dans le substrat. Celui-ci passe avec des prismes en germanium à  $36^\circ$ , contre  $30^\circ$  avec des prismes en silicium, et on a donc un plus faible nombre de réflexions dans le substrat, ce qui diminue encore le risque de saturation du signal.

Les expériences décrites dans cette partie ont toutes été réalisées à l'aide de cellules « non permanentes » en polystyrène cristal, propres à chaque échantillon. Dans ce cas, la fixation de la cellule se fait en appliquant sur les bords de celle-ci de la cire d'abeille à chaud, puis en la déposant sur la surface de l'échantillon. On assure ainsi à la fois la tenue de la cellule sur l'échantillon, ainsi que son étanchéité. Les dimensions intérieures de ces cellules sont de 20 x 20 mm avec une hauteur de 7 mm.

Un dispositif permanent, avec une cellule en aluminium, une circulation de liquide et un bain thermostatique a été développé à la suite de ces premières expériences. Dans ce cas, la cellule est réutilisée pour chaque mesure, et est maintenue sur la

### 5.3. CONTRÔLE DE LA PÉNÉTRATION DES SOLUTIONS DE GRAVURE

---

surface de l'échantillon à l'aide d'un dispositif de serrage mécanique.

#### Protocole expérimental et traitement des données

Après élaboration de l'échantillon, celui-ci est mis en place sur le dispositif de serrage, en contact avec les prismes. Le serrage est alors optimisé afin d'obtenir un signal le plus intense possible. Les mesures sont réalisées sur un spectromètre Bruker IFS 55, à l'aide du logiciel OPUS. Il est nécessaire de déterminer en premier lieu l'intervalle souhaité entre les différentes mesures, ainsi que le nombre de balayages effectués pour chaque point de mesure. Du nombre de balayages dépend la résolution de la mesure, mais aussi sa durée. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre une résolution acceptable, et une durée de mesure la plus courte possible afin de pouvoir enchaîner rapidement un nombre important de mesures d'affilée, et caractériser au mieux la diffusion de la solution dans la couche de résine étudiée.

Le tableau 5.6 rassemble les conditions de mesure utilisées le plus fréquemment au cours de ces expériences. L'acquisition des données est déclenchée immédiatement après l'injection du liquide dans la cellule à l'aide d'une seringue.

Nature du prisme	Nombre de scans / mesure	Intervalle entre les mesures	Nombre de mesures
Germanium	50	30 s	31

TABLEAU 5.6 – Paramètres standard utilisés pour la mesure de cinétique de diffusion.

Le traitement des données consiste en premier lieu à identifier les bandes d'absorption représentatives du liquide pénétrant, et à mesurer l'évolution de l'aire de chaque composante. Les films étudiés lors de ces analyses ont des épaisseurs extrêmement faibles, de l'ordre de 200 nm. Des simulations effectuées à l'aide du logiciel xop ont montré que l'onde évanescente pénétrait quant à elle jusqu'à une profondeur d'environ 800 nm dans ce type de films. Ainsi, l'onde évanescente « sonde » en plus du film de résine le liquide au-dessus de la résine. Afin de s'affranchir de cette composante apportée par le liquide « pur », on décide de normaliser les spectres obtenus non pas avec la mesure de référence « à l'air » réalisée avant injection, mais avec la première mesure réalisée après injection du liquide. A partir de ces spectres normalisés, on procède à l'identification des différentes bandes dont on veut suivre l'évolution. La figure 5.23 représente ainsi l'évolution des bandes  $\nu(OH)$  (entre 3000 et 3600  $cm^{-1}$ ) et  $\delta(OH)$  (autour de 1640  $cm^{-1}$ ) au cours de l'exposition d'un film de résine avec de l'eau à température ambiante.

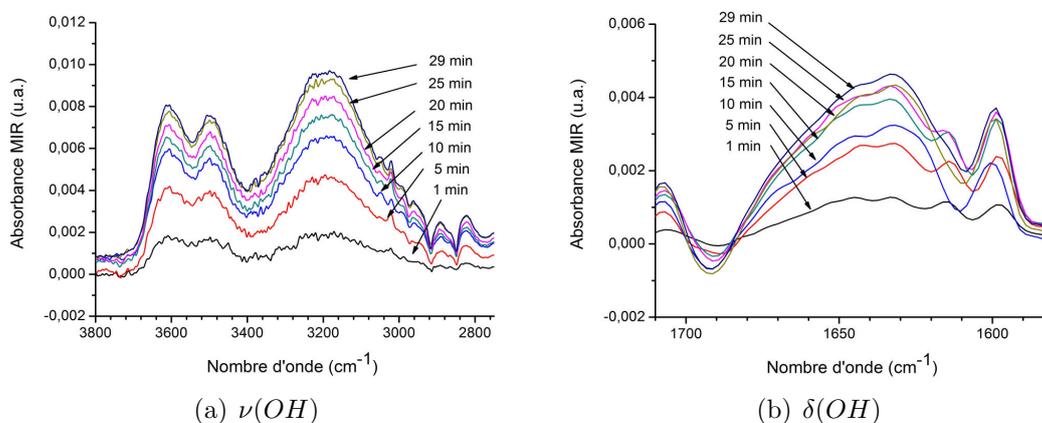


FIGURE 5.23 – Evolution de l’aire des bandes d’absorption  $\nu(OH)$  (a)  $\delta(OH)$  (b) en fonction du temps de contact avec l’eau.

On procède par la suite à une intégration au niveau des zones d’intérêt pour chaque point de mesure, qui permet de tracer pour chaque bande l’évolution de l’absorbance en fonction du temps d’exposition, comme illustré sur la figure 5.24. En adaptant l’évolution expérimentale de cette composante avec la courbe théorique obtenue à partir de l’équation 5.7, on obtient alors les valeurs de coefficient de diffusion ( $D$ ) et d’absorbance à l’équilibre ( $A_\infty$ ), qui permettent de caractériser respectivement la vitesse de diffusion du pénétrant dans le polymère, et la quantité de liquide absorbée.

Pour les systèmes polymère / pénétrant étudiés lors de ces analyses, les données expérimentales obtenues se sont montrées en corrélation avec les courbes théoriques. Cela montre donc que dans le cas présent, la diffusion se fait selon une loi de Fick, ce qui est cohérent avec la nature amorphe des polymères étudiés [104]. Pour des polymères dans leur état cristallin, d’autres modèles peuvent être explorés, comme le « cas II » par exemple [105].

### 5.3.3 Résultats

#### Analyses préliminaires

Afin de déterminer la cinétique de diffusion des espèces dans le polymère, détaillée dans l’équation 5.7, certains paramètres sont nécessaires tels que l’indice optique de la couche de résine ainsi que son épaisseur. On est dans le cas présent en présence d’une bicouche, on doit donc déterminer indépendamment l’indice optique du dBARC et de la résine.

Les mesures effectuées par XRR présentées en section 5.1.3 ont déjà montré

### 5.3. CONTRÔLE DE LA PÉNÉTRATION DES SOLUTIONS DE GRAVURE

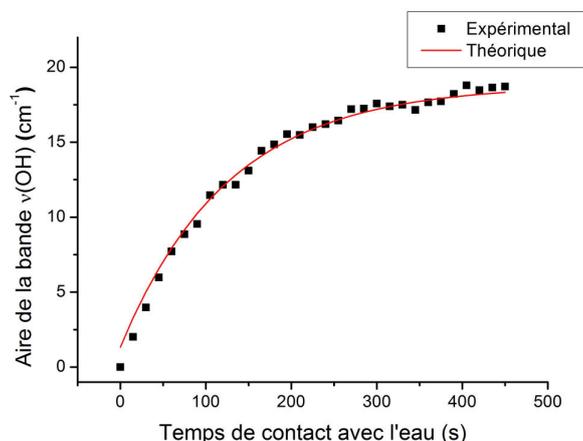


FIGURE 5.24 – Données expérimentales et courbe théorique pour la pénétration de l'eau dans l'empilement de résines étudié.

que le traitement SC1 n'engendrait pas d'évolution de la densité de la résine. Le tableau 5.7 rassemble des mesures effectuées sur l'empilement de résine avant et après immersion dans des solutions d'eau et de SC1, afin de caractériser un éventuel gonflement de la couche. On ne constate aucune évolution notable après contact prolongé (supérieur à 30 minutes) avec aucune des solutions, que ce soit l'eau ou le SC1. Par ailleurs, les mesures d'indices optiques effectuées sur la résine et le dBARC ne montrent pas de différences notables entre ces deux polymères, avec une valeur autour de 1,6 dans les deux cas à une longueur d'onde de 633 nm. Ces indices étant extrêmement proches, on considère alors la bicouche dBARC / résine comme une monocouche optiquement, ce qui permet de fortement simplifier les calculs.

Nature de couche	Indice optique	Epaisseur pre immersion (nm)	Epaisseur post immersion (nm)
dBARC	1,62	46,8	45,9
résine	1,60	194,3	196,6

TABLEAU 5.7 – Données optiques de la bicouche dBARC / résine avant et après immersion dans de l'eau.

#### Identification des bandes d'absorption

Au cours de ces expériences, on étudie la diffusion de plusieurs types de liquides dans des couches de résine. On s'intéresse dans un premier temps à l'étude de la diffusion de solutions aqueuses, telles que l'eau et le SC1. Des essais sont par ailleurs menés avec une solution de SC2 ( $HCl / H_2O_2 / H_2O$ ) acide, afin d'évaluer un éven-

## CHAPITRE 5. ETUDE DE LA DIFFUSION DES CHIMIES DE GRAVURE À TRAVERS LA RÉSINE

---

tuel impact du pH sur la diffusion. Comme pour le cas du SC1, le ratio entre les différents liquides est de 1 / 4 / 27.

Avant d'étudier la diffusion de ces solutions dans des matrices de polymères, il est en premier lieu nécessaire d'identifier les bandes d'absorption caractéristiques de ces solutions. On réalise alors des « blancs » avec des échantillons de silicium à nu, que l'on met en contact avec les différents liquides. La figure 5.25 représente le spectre d'absorption de chacun de ces liquides, normalisés à la référence à l'air. Ces solutions étant aqueuses, on observe la prédominance dans le spectre de la bande d'élongation  $\nu(OH)$  située entre 3000 et 3700  $cm^{-1}$  [106]. La bande apparaissant à 1640  $cm^{-1}$  correspond quant à elle à la composante de déformation dans le plan de la molécule d'eau  $\delta(OH)$  [104]. Les spectres de ces solutions sont extrêmement similaires, et ne permettent pas de différencier leur nature chimique. On observe néanmoins l'apparition à 2850  $cm^{-1}$  d'une bande dans le cas des solutions de SC1 et SC2, mais pas dans celui de l'eau pure. Cette bande est caractéristique de l'élongation symétrique du  $CH_3$ . Cette bande apparaissant dans le cas des deux solutions de gravure mais pas dans celui de l'eau, on émet l'hypothèse qu'elle provient d'une détérioration de la cire utilisée pour maintenir et étanchéifier la cellule sur l'échantillon par ces solutions. On observe par ailleurs une saturation du signal autour de 1100  $cm^{-1}$ . Ceci est dû au grand nombre de liaisons Si-O détectées. Cette saturation n'a pas d'impact sur l'étude des autres bandes du spectre infrarouge.

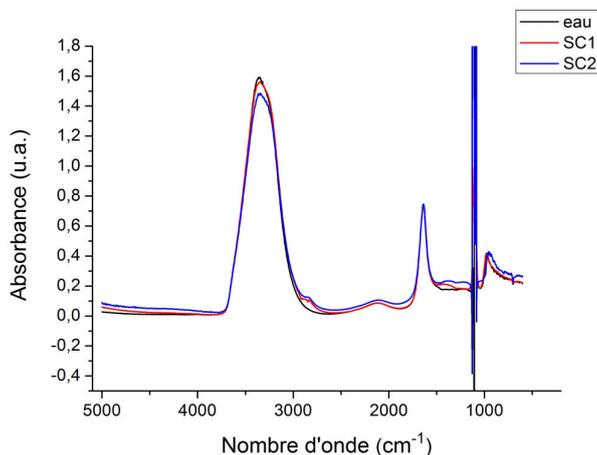


FIGURE 5.25 – Spectres d'absorption des différentes solutions étudiées, normalisés à celui du substrat de Si à l'air avant injection de liquide

Pour les expériences suivantes, on procède donc à l'étude de la diffusion de ces différentes solutions dans la résine en analysant l'évolution des bandes  $\nu(OH)$  et  $\delta(OH)$ . La bande  $\nu(OH)$ , représentée en figure 5.23(a), peut être séparée en 3 com-

### 5.3. CONTRÔLE DE LA PÉNÉTRATION DES SOLUTIONS DE GRAVURE

---

posantes à 3650, 3500 et 3200  $cm^{-1}$ . Ces composantes sont caractéristiques de l'état de dissociation de l'eau : plus on va vers les hauts nombres d'onde et plus l'eau est dissociée en groupements OH. La bande  $\delta(OH)$  (figure 5.23(b)) représente la déformation de la molécule d'eau, et est donc caractéristique de l'état de l'eau non dissociée. La bande  $\nu(CH)$  située aux alentours de 2850  $cm^{-1}$  est elle aussi étudiée, afin d'évaluer la consommation de la cire durant le temps de contact dans la cellule.

#### Premières études

Dans un premier temps, et pour évaluer la validité de la technique de mesure, on cherche à caractériser la cinétique de diffusion de l'eau dans le système dBARC / résine. On étudie par ailleurs l'influence de la température du pénétrant sur la vitesse de pénétration dans la résine. On notera qu'en l'absence de circulation d'eau et de bain thermostatique, il n'a pas été possible de maintenir constante la température d'eau au cours de l'expérience. Les températures indiquées sont donc celles mesurées au moment de l'injection.

La figure 5.26(a) représente l'évolution de l'aire de la bande d'absorption  $\nu(OH)$  pour des températures d'injection comprises entre 23 et 77°C. On constate une nette influence de la température sur la valeur d'absorbance à l'équilibre, celle-ci étant d'autant plus importante que la température d'injection est élevée. Ceci traduit le fait qu'une plus grande quantité d'eau est absorbée par la résine aux hautes températures. L'évolution de cette composante  $A_\infty$  avec la température se fait par ailleurs de manière linéaire, comme indiqué sur la figure 5.27. La valeur du coefficient de diffusion, caractérisant la vitesse de diffusion des molécules dans le matériau, ne dépend pas directement de l'absorbance à un temps  $t$  ( $A_t$ ) mais du rapport  $A_t/A_\infty$ . L'évolution de ce rapport en fonction du temps d'exposition à l'eau dans chacun des cas est représentée sur la figure 5.26(b). Dans ce cas, les séries de données se superposent entre elles, et les coefficients de diffusion calculés sont en effet similaires, autour de  $1,7 \cdot 10^{-12}$   $cm^2/s$  (tableau 5.8). Ainsi, le fait d'augmenter la température de la solution diffusante n'agit pas principalement sur la cinétique de diffusion des espèces dans la résine, mais sur la quantité de solution absorbée par le matériau. L'ordre de grandeur de ces valeurs de coefficients de diffusion est en accord avec les résultats obtenus par d'autres études pour la diffusion de l'eau dans des polymères de nature différente tels que le polyacrylonitrile [100] ou le polypropylène [107], bien que légèrement inférieur. Dans ces cas, les valeurs étaient de l'ordre de  $10^{-11}$   $cm^2/s$ .

L'augmentation de la quantité d'eau absorbée dans un polymère en fonction de la température du liquide a été constatée dans plusieurs études [108]. Ce phénomène pourrait venir d'une plus grande mobilité des chaînes de polymère dans la résine due au contact avec un liquide à plus haute température. Pour ce qui est de la stabilité de la valeur calculée de coefficient de diffusion, celle-ci va en revanche à l'encontre

## CHAPITRE 5. ETUDE DE LA DIFFUSION DES CHIMIES DE GRAVURE À TRAVERS LA RÉSINE

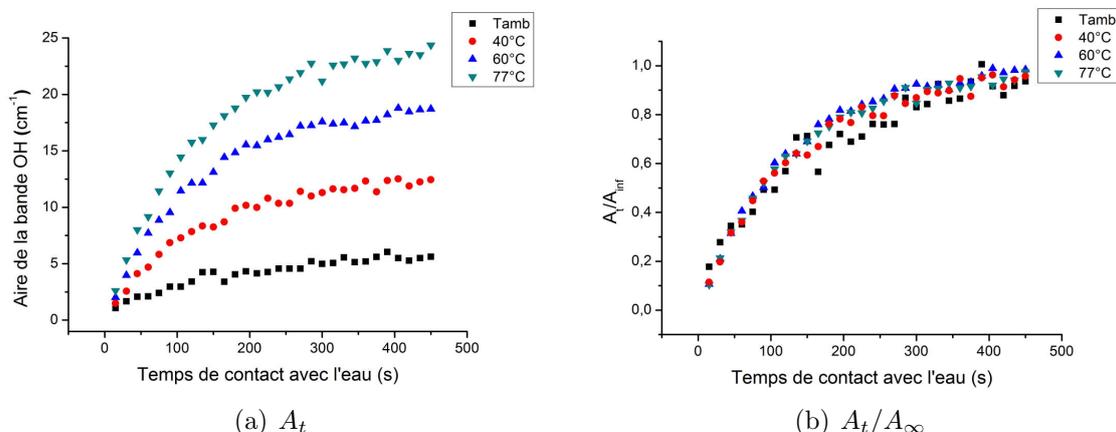


FIGURE 5.26 – Evolution de l’aire de la bande d’absorption  $\nu(OH)$  en fonction du temps de contact avec l’eau pour différentes températures d’injection, sans (a) et avec normalisation par rapport à la valeur d’absorbance à l’équilibre (b).

de résultats trouvés dans la littérature [109] [110]. En effet, on s’attendait à observer une augmentation de ce coefficient avec la température du liquide.

Afin de conclure sur le sujet, il est cependant nécessaire de réaliser les expériences dans des conditions de température constantes, avec circulation du liquide.

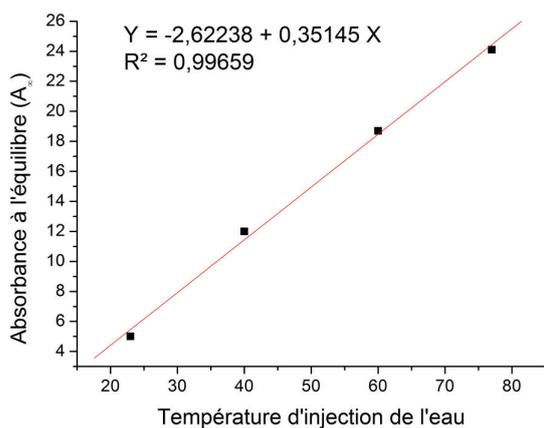


FIGURE 5.27 – Evolution de la valeur de  $A_\infty$  en fonction de la température d’injection de l’eau.

Température	$A_\infty$	$D$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
23°C	5,4	$1,8 \cdot 10^{-12}$
40°C	12,2	$1,7 \cdot 10^{-12}$
60°C	18,8	$1,7 \cdot 10^{-12}$
77°C	24,1	$1,7 \cdot 10^{-12}$

TABLEAU 5.8 – Valeurs de  $D$  et  $A_\infty$  en fonction de la température d’injection de l’eau.

Après avoir confirmé la validité de la méthode de détection avec de l’eau comme pénétrant, on s’attache ensuite à comparer la cinétique de pénétration d’une solution de gravure dans la résine. On compare donc la diffusion de l’eau et du SC1 dans une

### 5.3. CONTRÔLE DE LA PÉNÉTRATION DES SOLUTIONS DE GRAVURE

---

même plaque de résine. Il est nécessaire dans ce cas de prendre en compte la bande  $\nu(OH)$ . En effet, la solution de SC1 comporte en plus de l'eau de nombreuses espèces telles que  $HO_2^-$  ou  $OH^-$ , qui ne peuvent être identifiées par la bande  $\delta(OH)$ , caractéristique de l'eau pure. L'étude de la bande  $\nu(OH)$  permet de prendre en compte toutes les espèces comportant des groupements  $-OH$ . La figure 5.28 représente l'évolution de l'absorbance dans les deux cas, et le tableau 5.9 les valeurs obtenues de coefficients de diffusion et de valeurs de  $A_\infty$ . On remarque dans ce cas-là à la fois une valeur d'absorbance à l'équilibre supérieure pour le SC1, ainsi qu'un coefficient de diffusion légèrement supérieur.

On note par ailleurs que le coefficient de diffusion de l'eau, d'une valeur de  $7,7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  est inférieur à celui obtenu dans la série d'expériences précédente pour l'injection d'eau à température ambiante. Les conditions de dépôt des polymères étant identiques pour les deux échantillons, celles-ci ne peuvent pas être la cause de ce comportement. La différence majeure entre ces deux séries de mesure vient du temps d'attente entre les étapes de lithographie et de mesure, celles-ci n'ayant pas pu être réalisées avec le même intervalle pour des raisons de disponibilité de l'équipement. Pour les expériences présentées en figure 5.26, les mesures avaient été réalisées 6 jours après étalement de la résine, alors que pour celles présentées en figure 5.28, le temps d'attente n'avait été que de 24 h. On se rend alors compte que les échantillons les plus « vieillissés » présentent les cinétiques de diffusion les plus rapides. Ces mesures sont cohérentes avec les expériences menées en partie 3.1.4, montrant un décollement et une dégradation des motifs de résine durant la gravure chimique bien plus rapide dans le cas d'un échantillon vieilli (temps d'attente post lithographie). On peut alors émettre l'hypothèse que la dégradation des polymères après lithographie entraîne une pénétration plus rapide des solutions chimiques de gravure à l'intérieur de la résine. Ceci montre par ailleurs la nécessité d'effectuer les mesures de diffusion dans l'intervalle de temps le plus court possible, et de ne comparer entre eux que les résultats provenant d'échantillons ayant reçu exactement les mêmes conditions de dépôt.

On a par ailleurs vu dans le chapitre 2 qu'un plasma de nettoyage à base de  $N_2$  était appliqué sur la plaque post lithographie, afin d'éliminer les résidus de résine dans les zones ouvertes. Ce plasma entraîne par ailleurs une diminution de l'épaisseur de résine de l'ordre de 10 nm dans les zones non exposées. On cherche donc à établir si ce plasma a une éventuelle influence sur la diffusion des espèces de gravure. Pour cela, on compare la diffusion de l'eau dans des empilements de polymères ayant reçu ou non ce plasma de nettoyage. Les résultats pour ces échantillons sont illustrés sur la figure 5.29 et dans le tableau 5.10. En premier lieu, on ne constate aucune variation au niveau de la valeur de coefficient de diffusion, celui-ci étant dans les deux cas de  $1,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ . La valeur d'absorbance à l'équilibre a par ailleurs une valeur supérieure dans le cas de l'échantillon avec plasma, ce qui traduit une plus

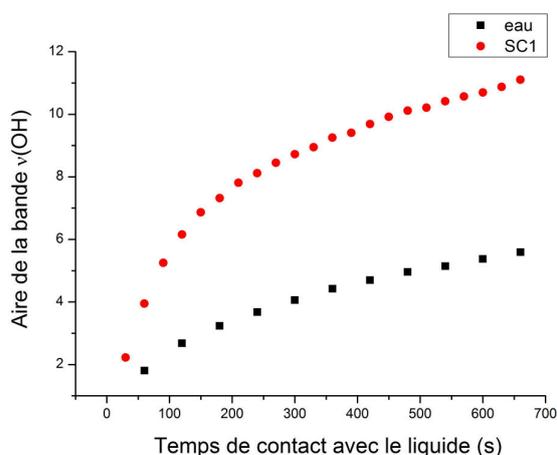


FIGURE 5.28 – Evolution de l’absorbance de la bande  $\nu(OH)$  en fonction du temps de contact avec l’eau et le SC1.

Liquide	Plasma	$A_{\infty}$	$D$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
eau	non	7,5	$7,7 \cdot 10^{-13}$
SC1	non	11,4	$1,1 \cdot 10^{-12}$

TABLEAU 5.9 – Valeurs de  $D$  et  $A_{\infty}$  dans l’empilement dBARC + résine pour chaque liquide.

grande sorption d’eau dans l’empilement.

Dans tous les cas observés au cours de ces études, on observe de faibles variations des coefficients de diffusion des espèces pénétrantes dans l’empilement dBARC + résine. En revanche, on assiste à des variations significatives de la valeur d’absorbance à l’équilibre  $A_{\infty}$  entre les différents cas, et notamment pour l’injection de l’eau à différentes températures. Cela traduit le fait qu’une plus grande quantité de liquide est absorbée par la couche de polymère, et réagira donc éventuellement avec la surface après traversée de la résine.

### Calcul du temps de diffusion

Après avoir calculé le coefficient de diffusion d’une espèce à partir des courbes d’absorbance en fonction du temps, il est possible d’évaluer le temps que mettront les espèces à atteindre le matériau sous-jacent. La relation 5.9 donne la corrélation entre temps de trajet unidirectionnel ( $t$ ) à travers le matériau et coefficient de diffusion :

$$t = \frac{\langle x^2 \rangle}{2D} \quad (5.9)$$

où  $\langle x^2 \rangle$  correspond à la moyenne du carré du déplacement, c’est-à-dire de l’épaisseur du matériau à traverser.

En considérant le système dBARC / résine ayant reçu un plasma  $N_2$ , on a une épaisseur d’empilement d’environ 210 nm et un coefficient de diffusion de  $1,1 \cdot 10^{-12} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

### 5.3. CONTRÔLE DE LA PÉNÉTRATION DES SOLUTIONS DE GRAVURE

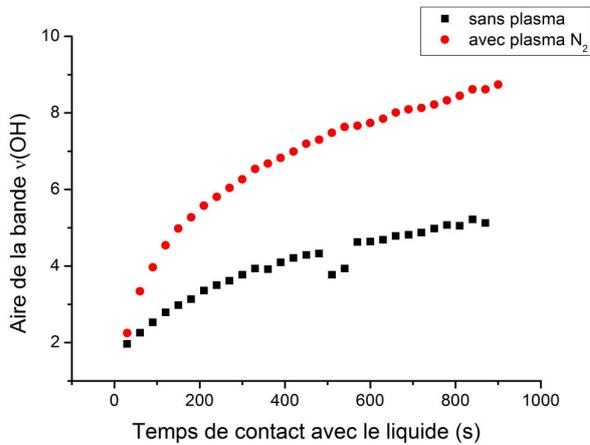


FIGURE 5.29 – Evolution de l'absorbance de la bande  $\nu(OH)$  en fonction du temps de contact avec l'eau pour des échantillons avec et sans plasma  $N_2$  de nettoyage.

Liquide	Plasma	$A_\infty$	$D$ ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ )
eau	non	5,4	$1,5 \cdot 10^{-12}$
eau	oui	8,1	$1,5 \cdot 10^{-12}$

TABLEAU 5.10 – Valeurs de  $D$  et  $A_\infty$  dans l'empilement dBARC + résine avec et sans plasma  $N_2$ .

Le temps de diffusion des molécules à travers le matériau est alors de 200 s.

Ce temps de diffusion est en accord avec les conditions de procédé de gravure par SC1 de la grille métallique TiN, le temps de gravure de 180 s permettant un retrait total du métal dans les zones ouvertes, sans endommagement dans les zones recouvertes de résine. Les premiers signes d'endommagement dans les zones non exposées visibles par microscopie optique apparaissent généralement après des durées comprises entre 240 et 270 s de traitement, soit après que les molécules aient traversé la totalité de l'épaisseur de la résine.

**L'intégrité de la surface des matériaux est un facteur essentiel notamment au niveau de la définition d'éléments tels que les oxydes de grille et grilles métalliques, et un endommagement même minime peut avoir des conséquences importantes sur les performances du dispositif. La technique de mesure de la cinétique de diffusion par MIR permet donc d'évaluer la durée d'exposition après laquelle les espèces chimiques auront traversé la résine, et donc de définir les temps de traitement limites à ne pas dépasser afin d'éviter un endommagement des matériaux.**

#### Application à l'étude du décollement de résine

La partie précédente a montré l'utilité de cette technique pour évaluer la cinétique de diffusion de différents pénétrants dans des résines. On peut cependant se demander quelle est la réponse de ce système dans le cas d'un phénomène de décollement de résine du substrat.

## CHAPITRE 5. ETUDE DE LA DIFFUSION DES CHIMIES DE GRAVURE À TRAVERS LA RÉSINE

Si on veut étudier ce phénomène, il est nécessaire de se placer dans un contexte d'adhérence réduite de la couche de résine. En effet, dans le cas du système « standard » avec la bicouche de polymères et un traitement HMDS sur la surface de Si, on a vu qu'aucun décollement de résine n'apparaissait, même dans le cas d'immersion prolongée dans le bain de SC1. On décide donc d'étudier un système avec une adhérence « dégradée », en retirant le traitement HMDS de promotion d'adhérence et la couche de dBARC. La résine seule est donc étalée sur la plaque de Si sans exposition.

En premier lieu, on étudie la diffusion de l'eau dans ce système. La figure 5.30(a) représente l'évolution de l'aire de la bande  $\nu(OH)$  en fonction du temps. On observe un comportement similaire à celui observé dans les expériences précédentes avec la bicouche dBARC / résine, avec une diffusion suivant la loi de Fick.

On cherche ensuite à étudier la diffusion du SC1 dans ce système. La figure 5.30(b) représente l'évolution de l'aire de la bande  $\nu(OH)$  dans ce cas. On remarque en premier lieu une nette différence de comportement avec ce qui avait été observé pour l'eau, et en général dans tous les autres cas. On distingue 3 phases : dans les 12 premières minutes d'exposition au SC1 un comportement analogue à celui observé dans les cas précédents, avec une augmentation de l'intensité dans les premières minutes d'exposition à la solution, tendant à se stabiliser par la suite. A partir d'environ 13 min, la valeur d'absorbance commence à augmenter de manière brutale, pour se stabiliser après 20 min à un palier correspondant à environ 300 unités d'absorption.

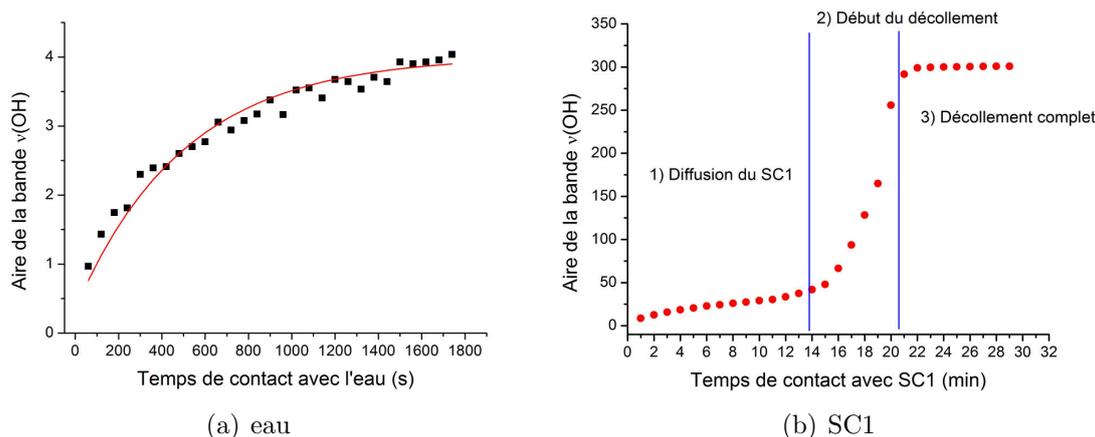


FIGURE 5.30 – Evolution de l'aire de la bande  $\nu(OH)$  en fonction du temps d'exposition à l'eau (a) et au traitement SC1 (b).

Au niveau expérimental, et en observant l'échantillon de résine après la mesure, on constate que celle-ci a totalement disparu dans la zone de contact avec le SC1.

### 5.3. CONTRÔLE DE LA PÉNÉTRATION DES SOLUTIONS DE GRAVURE

---

On peut donc corrélérer ce phénomène avec les données d'absorption obtenues durant l'expérience :

- Dans un premier temps, on assiste à la diffusion de la solution de SC1 dans la résine.

- L'augmentation brutale de l'absorbance à partir de 13 min correspond au début du décollement de cette couche, laissant le substrat en contact direct avec elle. Ce décollement est dû à l'attaque des liaisons hydrogène liant le substrat à la résine, qui ne sont pas protégées par les groupements HMDS apolaires.

- Après 20 min, le palier observé est dû au décollement total de la couche de résine : la solution de SC1 est alors en contact direct avec le silicium sur toute la surface analysée par infrarouge, on n'observe plus donc d'évolution de l'intensité du signal.

**On voit donc avec ces résultats que la technique d'infrarouge en configuration MIR avec cellule liquide peut être utilisée, en plus des mesures de coefficient de diffusion d'espèces dans un matériau, pour l'étude de phénomènes complexes tel que celui de décollement des résines.**

## 5.4 Conclusions du chapitre 5

On a pu voir dans ce chapitre que les marques observées dans les motifs de résine après exposition prolongée à la gravure SC1 sont dues à la pénétration des espèces de gravure jusqu'à la surface de la couche de TiN. Les analyses AFM effectuées ont montré que les marques observées par microscopie optique sont la conséquence de la modification de la topographie de cette surface, avec la formation d'îlots. Ces îlots recouvrent une surface de plusieurs microns de diamètre, pour une hauteur pouvant atteindre les 10 nm, soit plus que l'épaisseur initiale de l'empilement métallique. Les mesures XPS ont mis en évidence le fait qu'une forte oxydation de la surface accompagnait l'apparition de ces îlots, et établi un lien entre la surface recouverte et l'intensité de l'oxydation. Enfin, les analyses ToF-SIMS ont permis de confirmer la forte oxydation du TiN dans ces îlots, et sa gravure en-dehors, tout comme la présence d'espèces contaminantes telles que le fluor.

Un mécanisme de formation basé sur la gravure de la surface de TiN par le SC1 et la non évacuation des produits de réaction a pu être proposé. Ce phénomène s'explique par la très faible solubilité du titane en milieu aqueux en combinaison avec l'environnement confiné créé par la couche de résine, empêchant le renouvellement de la solution.

On voit donc que dans le cadre de la gravure du TiN par le SC1 en présence de résine, les espèces de gravure traversent la résine et atteignent le film de TiN, entraînant de fortes modifications de la morphologie et de la composition de cette couche. Bien que ce phénomène n'entraîne pas directement de décollement de la résine, il provoque néanmoins une dégradation du matériau sous-jacent, susceptible de compromettre l'intégrité du dispositif. Il est donc apparu nécessaire d'évaluer au préalable la diffusion d'espèces de gravure dans les systèmes de résine utilisés, et d'identifier les facteurs impactant la cinétique de diffusion de ces espèces. Un dispositif expérimental basé sur la technique de mesure de coefficients de diffusion par ATR-FTIR a été développé. Des modifications ont été apportées à cette technique en se basant sur le dispositif de mesure MIR développé au CEA-Leti, afin de permettre des mesures sur plaques de silicium, et ainsi conserver les mêmes conditions de dépôt des différentes couches que lors du procédé de production.

Les premières expériences menées ont permis la détermination des valeurs de coefficient de diffusion et d'absorbance à l'équilibre de l'eau et du SC1 dans la résine, après identification des bandes d'absorption caractéristiques de ces solutions. L'utilisation d'un modèle basé sur la loi de diffusion de Fick a donné une bonne adéquation avec les données expérimentales. L'influence de la température d'injection sur la quantité d'eau absorbée par la résine a par ailleurs été mise en évidence. Les mesures ont par ailleurs montré une vitesse de diffusion supérieure du SC1 par

rapport à l'eau, mais que l'application d'un plasma de nettoyage en surface de la résine n'impactait pas la vitesse de diffusion de liquide. Cette technique a par ailleurs été utilisée afin d'étudier in situ le phénomène de décollement de résine dû à une gravure SC1. Les résultats ont montré une augmentation brutale de l'absorbance mesurée lors du décollement, et une stabilisation de cette absorbance à une valeur limite après décollement total de la résine.

Ces analyses offrent de nombreuses perspectives d'étude pour une meilleure compréhension des mécanismes de diffusion des espèces dans une résine photosensible. Au niveau des espèces de gravure, des paramètres tels que le pH ou la taille des molécules pourraient avoir une forte importance sur la vitesse de diffusion. Au niveau de la résine, des solutions sont à l'étude pour bloquer la pénétration des chimies de gravure, comme la densification par plasma de la surface de la résine ou l'application d'un traitement rendant cette surface hydrophobe.

CHAPITRE 5. ETUDE DE LA DIFFUSION DES CHIMIES DE GRAVURE À  
TRAVERS LA RÉSINE

---

# Conclusion générale

L'objectif de ces travaux de thèse était d'obtenir une meilleure compréhension des mécanismes entraînant la dégradation des matériaux recouverts de motifs de résine photosensible lors d'étapes de gravure humide. Ces étapes sont en effet encore présentes dans de nombreuses technologies développées à STMicroelectronics, et représentent toujours dans certains cas une alternative aux procédés de gravure plasma. Néanmoins, des phénomènes de perte d'adhérence des motifs de résine sont susceptibles d'apparaître au cours de ce type de traitements. Nous nous sommes donc attachés à étudier à la fois l'origine de ces décollements et les facteurs impactant ce type de phénomènes au niveau des différentes étapes de procédé. L'objectif industriel était de pouvoir développer des types de gravures humides en connaissant en amont les conditions de traitement entraînant un risque d'endommagement du matériau à protéger.

Les travaux se sont focalisés sur la gravure de la grille métallique en TiN par une solution de type SC1 en présence d'une bicouche dBARC / résine. Cette étape présente en effet une forte criticité et des problèmes de pertes d'adhérence des motifs de résine au cours de la gravure ont été rencontrés au cours de son développement.

Une étude phénoménologique a en premier lieu permis l'analyse des conséquences d'une gravure humide sur l'endommagement des motifs de résine lors d'une gravure de type monoplaquette à dispense centrale de chimie. Cet endommagement est marqué par deux phénomènes distincts : le décollement de motifs de résine et l'apparition de marques sombres dans les zones non exposées recouvertes de résine. Au niveau du décollement et de manière analogue aux études de la littérature, celui-ci intervient en priorité sur les motifs de plus petites dimensions. Par ailleurs, toutes les études montrent une dégradation bien plus marquée en centre qu'en bord de plaque.

Cette étude a par ailleurs mis en évidence le rôle capital des intervalles de temps entre différentes étapes du procédé sur l'endommagement des motifs pendant la gravure. L'effet le plus contraignant vient de la nécessité d'appliquer un temps d'attente de 18 h entre les étapes de dépôt métallique et lithographie pour obtenir une adhérence suffisante des motifs dans le temps de gravure nécessaire au retrait complet du TiN dans les zones ouvertes.

De nombreuses analyses ont été effectuées au niveau de la surface du TiN, afin notamment de déterminer son évolution au cours des premières heures suivant le dépôt du film métallique et d'expliquer les différences d'adhérence des motifs observées lors de la gravure chimique. Les résultats obtenus montrent une évolution significative concernant trois facteurs principaux, que sont l'oxydation du TiN en surface, son fort dégazage en  $NH_3$  et une contamination en carbone ainsi qu'en fluor marquée principalement en bord de plaque.

En se basant sur ces analyses, divers traitements de modification de surface ont été appliqués, afin de déterminer le rôle de chacun des paramètres et essayer d'améliorer l'adhérence de l'empilement dBARC / résine sur le TiN. Les différentes études menées n'ont pas permis de trouver de moyen permettant de s'affranchir du temps d'attente entre dépôt métallique et étalement des polymères. Les modifications par voie chimique ou plasma de la surface n'ont notamment pas permis d'obtenir d'adhérence équivalente à celle obtenue après vieillissement de la surface de TiN. Il semble donc que ni l'oxydation du TiN ni sa contamination ne soient directement liées à ce phénomène. Le dégazage en  $NH_3$  du TiN a en revanche toujours été corrélé à une faible adhérence des polymères lithographiques. Par ailleurs, il a été montré qu'une augmentation de la température de recuit du dBARC entraînait un meilleur greffage du carbone sur la couche de TiN, et ainsi une meilleure résistance de la tenue de l'empilement dBARC/résine à la gravure chimique.

De manière générale, les différents travaux réalisés sur ce point ont mis en évidence l'impact direct de la nature physico-chimique de la surface de TiN sur l'adhérence des motifs. Des analyses plus poussées de cette surface, notamment au niveau de l'évolution de la nature des liaisons du TiN au cours du temps et au niveau de la plaque pourraient renseigner sur les phénomènes de temps d'attente et surtout de disparités bord/centre. Sur ce dernier point, l'effet du mode de distribution de la solution chimique a notamment pu être écarté comme cause probable et les disparités dans la nature des liaisons constatée par ToF-SIMS et XPS aux différents points de la plaque sont plus à même d'expliquer ce phénomène.

La seconde partie de ces travaux s'est concentrée sur l'étude et la compréhension des mécanismes de diffusion des espèces de gravure dans la résine au cours du traitement chimique. Les différentes analyses physico-chimiques (XPS, ToF-SIMS, AFM) ont notamment permis de montrer que cette pénétration à l'intérieur de la résine et jusqu'à l'interface avec le TiN entraînait une modification de cette surface, avec la formation d'îlots de plusieurs microns de diamètre et d'une hauteur supérieure (environ 10 nm) à celle de la couche de TiN initiale. Ces îlots correspondant aux marques observées par microscopie optique au niveau des zones non exposées de résine après gravure chimique prolongée.

Les caractérisations XPS et ToF-SIMS ont montré une forte modification chimique de la couche de TiN au niveau de ces structures, avec notamment une forte

---

oxydation et la présence de contaminants tels que le fluor ou le carbone au niveau de ces zones, et une gravure de la couche de TiN sans modification chimique en-dehors.

Toutes ces analyses ont permis de proposer un mécanisme expliquant la modification de surface du TiN, basé sur la gravure de cette surface par le SC1 ayant diffusé dans la résine. Après diffusion dans l'empilement polymérique, on assiste alors à une gravure du TiN par un mécanisme d'oxydation et de gravure alternés. En raison de l'environnement confiné créé par les polymères présents au-dessus de cette surface, les produits de gravure formés, non solubles, ne peuvent pas s'évacuer et s'accumulent donc à la surface, formant des îlots de  $TiO_2$ .

Une fois ce phénomène d'endommagement de la surface de TiN par la diffusion des espèces chimiques de gravure à travers la résine identifié, nous nous sommes attachés à étudier la cinétique de diffusion de ces espèces. Le but de cette étude est d'évaluer la durée de traitement chimique au-delà de laquelle le matériau sous-jacent risque d'être endommagé, et les modifications pouvant être apportées aux polymères ou aux solutions de gravure afin d'éviter cet endommagement.

Un dispositif expérimental basé sur la technique de mesure de la diffusion des liquides par ATR-FTIR en utilisant la configuration de mesure à réflexions internes multiples MIR a été développé au CEA-Leti. Ce dispositif innovant s'est avéré adapté à la mesure des cinétiques de diffusion de plusieurs liquides dans des films extrêmement fins sur des substrats silicium, en conservant donc les mêmes conditions que lors du procédé industriel de lithographie.

Les premiers résultats ont permis de montrer que la solution de SC1 suivait une diffusion de type fickienne dans la résine. Plusieurs paramètres ont été étudiés et les résultats ont notamment montré la forte influence de la température de la solution. En effet, une augmentation de cette température, si elle ne joue pas sur le coefficient de diffusion a en revanche un fort impact sur la quantité de liquide absorbée par le polymère, et qui sera donc à même de réagir avec le matériau sous-jacent.

Les travaux réalisés ont permis de montrer la validité de cette technique ainsi que son fort potentiel, notamment pour obtenir des réponses aux problématiques de diffusion des espèces chimiques dans les résines lors d'étapes de gravures humides. De nombreuses études sont envisageables, sur des paramètres tels que la nature des polymères, leur température de recuit, ainsi que l'épaisseur de l'empilement. Une solution permettant de limiter la diffusion des espèces de gravure sans augmenter trop fortement l'épaisseur du film serait d'appliquer en surface de la résine un traitement rendant le polymère hydrophobe. D'un point de vue scientifique, il serait par ailleurs intéressant de corréliser les analyses de cinétiques de diffusion obtenues avec d'autres techniques, telles que les techniques de spectroscopie utilisant des marqueurs radioactifs.



# Bibliographie

- [1] M. Kahng and M. M. Attala. Silicon-silicon dioxide field induced surface devices. *IRE-AIEE Solid-state Device Res. Conf.*, Pittsburgh, 1960.
- [2] G. E. Moore. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, vol. 38, no. 8, pp. 114-117, 1965.
- [3] G. E. Moore. Progress in digital integrated electronics. *IEDM Tech. Digest*, pp. 11-13, 1975.
- [4] J. E. Lilienfeld. *Method and apparatus for controlling electric currents*. Brevet U.S. 1745175, 1925.
- [5] C. Vallée. Matériaux diélectriques pour la microélectronique. *Cours de l'université de Grenoble*, 2012.
- [6] G. A. Barnes and T. D. Flaim. Anti-reflective coating for deep UV lithography process enhancement. *Polymer Engineering and Science*, vol. 32, no. 21, pp. 1578-1582, 1992.
- [7] N. Samarakone, V. Van Driessche, P. Jaenen, L. Van den Hove, D. Ritchie, and P. Luehrmann. Improving the performance and usability of a wet developable DUV resist, for sub-500 nm lithography. *Proceedings of SPIE*, vol. 1463, pp. 16-29, 1991.
- [8] T. Schram, S. Kubicek, E. Rohr, S. Brus, C. Vrancken, S.-Z. Chang, V.S. Chang, R. Mitsuhashi, Y. Okuno, A. Akheyar, H.-J. Cho, J.C. Hooker, V. Paraschiv, R. Vos, F. Sebai, M. Ercken, P. Kelkar, A. Delabie, C. Adelman, T. Witters, L-A. Ragnarsson, C. Kerner, T. Chiarella, M. Aoulaiche, M.-J. Cho, T. Kauerauf, A. De Meyer†, K. and Lauwers, T. Hoffmann, P.P. Absil, and Biesemans S. Novel process to pattern selectively dual dielectric capping layers using soft-mask only. *Symposium on VLSI*, pp. 44-45, 2008.
- [9] J. Cameron, J. Amara, J. W. Sung, D. Valeri, A. Ware, K. O'Shea, Y. Yamamoto, H. Kitaguchi, L. Vyklicky, I. Popova, and P. R. Varanasi. Anti-reflective coating for deep UV lithography process enhancement. *Proceedings of SPIE*, vol. 7639, Paper 7639-16, 2010.
- [10] H.-R. Lee, I. Y. Popova, J. M. Rolick, J.-M. Gomez, and T. C. Bailey. Message to the undecided - using DUV dBARC for 32 nm node implants. *Proceedings of SPIE*, vol. 7273, pp. 72730Y.1-72730Y.12, 2009.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [11] P. Garnier, G. Briend, D. Jeanjean, L. Babaud, and M. May. Interactions between developable bottom anti reflective materials and surface preparations. *ECS Transactions*, vol. 41, no. 5, pp. 253-256, 2011.
- [12] W. Kern and D. A. Puotinen. Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. *RCA rev.*, vol. 31, pp. 187-206, 1970.
- [13] S. Verhaverbeke, J. W. Parker, and C. F. McConnell. The role of  $HO_2^-$  in SC-1 cleaning solutions. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 477, pp. 47-56, 1997.
- [14] S. D. Hossain and M. F. Pas. Heated sc 1 solution for selective etching and resist particulate removal. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 140, no. 12, pp. 3604-3606, 1993.
- [15] C. Richard, M. Frank, P. Besson, E. Serret, N. Hotellier, A. Beverina, L. Dumas, L. Broussous, and Billon T. Kovacs, F. and. Barrier and copper seedlayer wet etching. *Solid State Phenomena*, vol. 103-104, pp. 361-364, 2005.
- [16] A. Philipossian and J. Magana. TiN etch rate and  $H_2O_2$  decomposition studies in the  $NH_4OH/H_2O_2/H_2O$  system. *Proceedings of the Second International Symposium on Ultra-Clean Processing of Silicon Surfaces*, pp. 275-278, 1994.
- [17] A. Pizzi and K. L. Mittal. *Handbook of Adhesive Technology*. 2nd edition, CRC Press, 2003.
- [18] J.-C. Joud. Physico chimie des surfaces et fonctionnalisation. *Cours de l'université de Grenoble*, 2013.
- [19] B. Bhushan. Adhesion and stiction : Mechanisms, measurement techniques, and methods for reduction. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, vol. 21, no. 6, pp. 2262-2296, 2003.
- [20] G. Fourche. An overview of the basic aspects of polymer adhesion. part i : Fundamentals. *Polymer Engineering and Science*, vol. 35, no. 12, pp. 957-967, 1995.
- [21] L. H. Sharpe and H. Schonhorn. Surface energetics, adhesion and adhesive joints. *Contact angle, wettability, and adhesion*, pp. 189-201, 1964.
- [22] A. Pizzi and K. L. Mittal. *Handbook of Adhesive Technology*. 2nd edition, Plenum Press, New York, 1991.
- [23] F. M. Fowkes. Acid-base interactions in polymer adhesion. *Physico-Chemical Aspects of Polymer Surfaces*, Plenum Press, New York, pp. 583-603, 1983.
- [24] P. M. Natishan, E. McCafferty, and G. K. Hubler. Surface charge considerations in the pitting of ion-implanted aluminum. *Electrochemical Science and Technology*, vol. 135, no. 2, pp. 321-327, 1988.
- [25] E. McCafferty and J. P. Wightman. Determination of the surface isoelectric point of oxide films on metals by contact angle titration. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 194, no. 2, pp. 344-355, 1997.

- 
- [26] *Isoelectric point determination*. HORIBA Instruments Inc. 2014.
- [27] E. McCafferty. Lewis acide/ lewis base effects in corrosion and polymer adhesion at aluminum surfaces. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 150, no. 7, pp. B342-B347, 2003.
- [28] A. Kawai and N. Moriike. Analysis of pattern collapse of arf excimer laser resist by direct peeling method with atomic force microscope tip. *Microelectronic Engineering*, vol. 57-58, pp. 683-692, 2001.
- [29] S.-K. Kim, M.-H. Jung, H.-W. Kim, S.-G. Woo, and H. Lee. Measurement of the strength of adhesion of resist patterns using an atomic force microscope. *Nanotechnology*, vol. 16, pp. 2227-2232, 2005.
- [30] A. Pacco, T.-G. Kim, and P. W. Mertens. Correlation of collapse forces determined by lateral force afm with damage generation due to physical cleaning processes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 14, no. 9, pp. H380-H384, 2011.
- [31] R. H. Collins and F. T. Deverse. *Process for improving photoresist adhesion*. Brevet U.S. 3 549 368, 1968.
- [32] H. Yanazawa. Adhesion model and experimental verification for polymer- $SiO_2$  system. *Colloids and Surfaces*, vol. 9, pp. 133-145, 1984.
- [33] V. M. Gun'ko, M. S. Vedamuthu, and J. P. Henderson, G. L. and Blitz. Mechanism and kinetics of hexamethyldisilazane reaction with a fumed silica surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 228, no. 5, pp. 157-170, 2000.
- [34] J. J. Ponjée, V. B. Marriott, M. C. B. A. Michielsen, F. J. Touwslager, P. N. T. van Velzen, and H. van der Wel. The relation between lift-off of photoresist and the surface coverage of trimethylsiloxy groups on silicon wafers : A quantitative time-of-flight secondary ion mass spectrometry and contact angle study. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, vol. 8, no. 3, pp. 463-466, 1990.
- [35] A. Kawai and D. Inoue. Van der waals interaction between polymer aggregates and substrate surface analyzed by atomic force microscopy (AFM). *Journal of Photopolymer Science and Technology*, vol. 15, no. 1, pp. 127-132, 2002.
- [36] M. C. B. A. Michielsen, V. B. Marriott, J. J. Ponjée, H. van der Wel, F. J. Touwslager, and J. A. H. M. Moonen. Priming of silicon substrates with trimethylsilyl containing compounds. *Microelectronics Engineering*, vol. 11, pp. 475-480, 1990.
- [37] A. Kawai, H. Nagata, H. Abe, and M. Takata. Adhesion between photoresist and inorganic substrate. *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 30, no. 1, pp. 121-125, 1991.
- [38] A. Kawai, H. Nagata, and M. Takata. Dependency of adhesion behavior on thermal stress distribution in photoresist micropatterns. *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 2, pp. 1020-1024, 1993.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [39] R. W. Baker. *Membrane Technology and Applications*. 2nd edition, Wiley sons, Chichester, 2004.
- [40] S. C. George and S. Thomas. Transport phenomena through polymeric systems. *Progress in Polymer Science*, vol. 26, pp. 985-1017, 2001.
- [41] G. Unnikrishnan and S. Thomas. Diffusion and transport of aromatic hydrocarbons through natural rubber. *Polymer*, vol. 35, no. 25, pp. 5504-5510, 1994.
- [42] M. Gros-Jean, P. Bouvet, H. Graoui, D. Chu, and D. Larmagnac. Modelization of hafnium silicate chemical vaport deposition using tetrakis-diethyl-amino-hafnium and tetrakis-dimethyl-amino-silane. *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 2594-2599, 2012.
- [43] A. Billard and F. Perry. *Pulvérisation cathodique magnétron*. Techniques de l'ingénieur, Paris, 2005.
- [44] H. J. Levinson. *Principles of Lithography*. 3rd edition, SPIE Press, Bellingham, 2010.
- [45] E.-J. Jang, Y.-B. Park, H.-J. Lee, D.-G. Choi, J.-H. Jeong, and S. Lee, E.-S. and Hyun. Effect of surface treatments on interfacial adhesion energy between uv-curable resist and glass wafer. *International Journal of Adhesion Adhesives*, vol. 29, pp. 662-669, 2009.
- [46] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, vol. 56, no. 9, pp. 930-933, 1986.
- [47] Tran Minh Duc. *Analyse de surface par ESCA : Principe et instrumentation*. Techniques de l'ingénieur, Paris, 1998.
- [48] Tran Minh Duc. *Analyse de surface par ESCA : Analyse élémentaire et applications*. Techniques de l'ingénieur, Paris, 1998.
- [49] S. D. Gardner, S. Chakravarthy, K. Singamsetty, G. L. Booth, and Guo-Ren He. Surface characterization of carbon fibers using angle-resolved XPS and ISS. *Carbon*, vol. 33, no. 5, pp. 587-595, 1973.
- [50] J. H. Scofield. Theoretical photoionization cross sections from 1 to 500 keV. *Lawrence Livermore National Laboratory Rep.*, UCRL-51326, 1973.
- [51] M. Yasaka. X-ray thin film measurement techniques V. X-ray reflectivity measurement. *The Rigaku Journal*, vol. 26, no. 12, pp. 1-9, 2010.
- [52] E. Darque-Ceretti, H-N. Migeon, and M. Aucouturier. *Emission ionique secondaire SIMS : Principes et appareillages*. Techniques de l'ingénieur, Paris, 1998.
- [53] J.-P. Barnes. Technique d'analyse ToF-SIMS. <http://www.sciencefrance.com/techniques/ToF-SIMS/ToF-SIMS.htmlV2>, Cours en ligne.

- 
- [54] I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, and A. Kirkpatrick. Materials processing by gas cluster ion beams. *Materials Science and Engineering*, R 34, pp. 231-295, 2001.
- [55] *Technician's MOD 06-2000 Gas Cluster Ion Beam Gun Manual*. ULVAC-PHI, Inc.
- [56] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457-484, 1927.
- [57] B. Humbert, J-Y. Mevellec, J. Grausem, M. Dossot, and C. Carteret. *Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge*. Techniques de l'ingénieur, Paris, 2012.
- [58] N. Rochat, M. Olivier, A. Chabli, F. Conne, G. Lefeuvre, and C. Boll-Burdet. Multiple internal reflection infrared spectroscopy using two-prism coupling geometry : A convenient way for quantitative study of organic contamination on silicon wafers. *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 14, pp. 2249-2251, 2000.
- [59] M. Wittmer, J. Noser, and H. Melchior. Oxidation kinetics of TiN thin films. *Journal of Applied Physics*, vol. 52, no. 11, pp. 6659-6664, 1981.
- [60] N. C. Saha and H. G. Tompkins. Titanium nitride oxidation chemistry : an xray photoelectron spectroscopy study. *Journal of Applied Physics*, vol. 72, no. 7, pp. 3072-3079, 1992.
- [61] K. Uetani, H. Kajiyama, A. Takagi, I. Tokomoto, Y. Koizumi, K. Nose, Y. Ihara, A. Kato, K. Onisawa, and T. Minemura. Oxidation mechanism of ultra thin TiN films prepared by an advanced ion-plating method. *Materials Transactions*, vol. 42, no. 3, pp. 403-406, 2001.
- [62] A. Glaser, S. Surnev, F. P. Netzer, N. Fateh, G. A. Fontalvo, and C. Mitterer. Oxidation of vanadium nitride and titanium nitride coatings. *Surface Science*, vol. 601, pp. 1153-1159, 2007.
- [63] A. Le Gouil. *Etude et développement de procédés de gravure plasma pour l'élaboration des grilles métalliques pour les filières technologiques CMOS : cas de l'empilement Si / TiN / HfO<sub>2</sub>*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, 2006.
- [64] D. Jaeger and J. Patscheider. A complete and self-consistent evaluation of XPS spectra of TiN. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 185, pp. 523-534, 2012.
- [65] F. Esaka, F. Furuya, H. Shimada, M. Imamura, and N. Matsubayashi. Comparison of surface oxidation of titanium nitride and chromium nitride films studied by x-ray absorption and photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 15, no. 5, pp. 2521-2528, 1997.
- [66] D. Krejcirova. *Développement de nettoyage des masques durs TiN par la solution SC1 pour le noeud 14 nm*. Diplôme de Recherche et d'Innovation, Université de Grenoble, 2014.

- [67] T. Q. Nguyen. *Caractérisation et simulation de la contamination et de la décontamination moléculaire des containers plastiques (FOUPs) de l'industrie microélectronique*. Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2012.
- [68] P. Gonzalez-Aguirre, H. Fontaine, C. Beitia, J. Ohlsen, J. Lundgren, and P. Lee. A comparative study of the hf sorption and outgassing ability of different entegris foup platforms and materials. *Microelectronic Engineering*, vol. 105, pp. 113-118, 2013.
- [69] A. B. Kanu, P. Dwivedi, M. Tam, L. Matz, and H. H. Jr. Hill. Ion mobility-mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, vol. 43, pp. 1-22, 2008.
- [70] Y. Kawai, A. Otaka, A. Tanaka, and T. Matsuda. The effect of an organic base in chemically amplified resist on patterning characteristics using KrF lithography. *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 33, no. 12B, pp. 7023-7027, 1994.
- [71] T. Itani, H. Yoshino, S. Hashimoto, M. Yamana, N. Samoto, and K. Kasama. Acid and base diffusion in chemically amplified DUV resists. *Microelectronic Engineering*, vol. 35, pp. 149-152, 1997.
- [72] M. Piens and H. De Deurwaerder. Effect of coating stress on adherence and on corrosion prevention. *Progress in Organic Coatings*, vol. 43, pp. 18-24, 2001.
- [73] D. Y. Perera. On adhesion and strength in organic coatings. *Progress in Organic Coatings*, vol. 28, pp. 21-23, 1996.
- [74] P. J Withers and H. K. D. H. Bhadeshia. Residual stress Part 1 : Measurement techniques. *Materials Science and Technology*, vol. 17, pp. 355-365, 2001.
- [75] G. C. A. M. Janssen. Stress and strain in polycrystalline thin films. *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 6654-6664, 2007.
- [76] J. Mencik, D. Munz, E. Quandt, E. R. Weppelmann, and M. V. Swain. Determination of elastic modulus of thin layers using nanoindentation. *Journal of Materials Research*, vol. 12, no. 9, pp. 2475-2484, 1997.
- [77] G. Abadias. Stress and preferred orientation in nitride-base PVD coatings. *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, pp. 2223-2235, 2008.
- [78] K. Nakanishi and P.H. Solomon. *Infrared Absorption Spectroscopy*. second edition, Holden-Day, Oakland, 1977.
- [79] A. Mills and M. Crow. A study of factors that change the wettability of titania films. *International journal of photoenergy*, vol. 2008, pp. 1-6, 2008.
- [80] A. Kanta, R. Sedev, and J. Ralston. Thermally- and photoinduced changes in the water wettability of low-surface-area silica and titania. *Langmuir*, vol. 21, no. 6, pp. 2400-2407, 2005.
- [81] C. Ni, Z. Zhang, M. Wells, T. P. Beebe, L. Pirolli, L. P. Mendez de Leo, and A. V. Teplyakov. Effect of film thickness and the presence of surface fluorine on

- the structure of a thin barrier film deposited from tetrakis-(dimethylamino)-titanium onto a si(100)-2x1 substrate. *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 3030-3039, 2007.
- [82] K. Kaneko, A. Tamenori, N. Alleborn, and F. Durst. Numerical and experimental investigation of wet chemical etching of silicon wafers. *ECS Transactions*, vol. 2, no. 6, pp. 295-303, 2007.
- [83] F. Staudegger, M. W. Hofbauer, and H.-J. Kruwinus. Analyses and modeling of a wet-chemical-etch process on rotating silicon wafers with an impinging etchant jet. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 156, no. 5, pp. H340-H345, 2009.
- [84] S. Thomas, A. Faghri, and W. Hankey. Experimental analysis and flow visualization of a thin liquid film on a stationary and rotating disk. *Journal of Fluids Engineering*, vol. 113, pp. 73-80, 1991.
- [85] B. Ozar, B. M. Cetegen, and A. Faghri. Experiments on the flow of a thin liquid film over a horizontal stationary and rotating disk surface. *Experiments in Fluids*, vol. 34, pp. 556-565, 2003.
- [86] P. Vita, B. F. W. Gschaider, D. Prieling, and H. Steiner. Thin film flow simulation on a rotating disc. *European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering (ECCOMAS 2012)*, 2012.
- [87] K. Yokoi and F. Xiao. Mechanism of structure formation in circular hydraulic jumps : numerical studies of strongly deformed free-surface shallow flows. *Physica D*, vol. 161, pp. 202-219, 2002.
- [88] T. Bohr, V. Putkaradze, and S. Watanabe. Averaging theory for the structure of hydraulic jumps and separation in laminar free-surface flows. *Physical Review Letters*, vol. 79, no. 6, pp. 1038-1041, 1997.
- [89] H. Namba, T. Orii, H. Ohno, and G. W. Gale. Insights into watermark formation and control. *Solid State Phenomena*, vol. 103-104, pp. 83-86, 2005.
- [90] N. Belmiloud, A. H. Tamaddon, P. W. Mertens, and H. Struyf. Leaching and drying marks on photoresist-coated substrates. *Microelectronic Engineering*, vol. 114, pp. 131-135, 2014.
- [91] A. Habermas, D. Hong, M. Ross, and W. Livesay. 193nm CD shrinkage under SEM : modeling the mechanism. *Proceedings of SPIE*, vol. 4689, pp. 92-101, 2002.
- [92] B. Bunday, J. Allgair, B. J. Riceb, J. Byersc, Y. Avitand, R. Peltinovd, O. Bar-zvid, M. abd Adand, J. Swyerse, and R. Z. Shneckf. Sem metrology for advanced lithographies. *Proceedings of SPIE*, vol. 6518, pp. 65182B.1-65182B.12, 2007.
- [93] K. Kudo, J-B. Bae, R. R. Dammel, W-K. Kim, D. McKenzie, M. D. Rahman, and M Padmanaban. CD changes of 193 nm resists during SEM measurement. *Proceedings of SPIE*, vol. 4345, pp. 179-189, 2001.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [94] M. R. Baklanov, K. P. Mogilnikov, V. G. Polovinkin, and F. N. Dultsev. Determination of pore size distribution in thin films by ellipsometric porosimetry. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, vol. 18, no. 3, pp. 1385-1391, 2000.
- [95] C. Licitra, R. Bouyssou, T. Chevolleau, and F. Bertin. Multi-solvent ellipsometric porosimetry analysis of plasma-treated porous sioch films. *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 5140-5145, 2010.
- [96] D. W. Gidley, H-G. Peng, and R. S. Vallery. Positron annihilation as a method to characterize porous materials. *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 36, pp. 49-79, 2006.
- [97] M. Hyla, J. Filipecki, and J. Swiatek. Positron annihilation study of the free volume changes in thermally treated polymers based on acrylate oligomers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, pp. 2726-2730, 2006.
- [98] S. Awad, H. M. Chen, B. P. Grady, A Paul, W. T. Ford, L. J. Lee, and Jean Y. C. Positron annihilation spectroscopy of polystyrene filled with carbon nanomaterials. *Macromolecules*, vol. 45, pp. 933-940, 2012.
- [99] S. Verhaverbeke and J. W. Parker. A model for the etching of Ti and TiN in SC-1 solutions. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 477, pp. 447-458, 1997.
- [100] G. T. Fieldson and T. A. Barbari. The use of fti.r.-a.t.r. spectroscopy to characterize penetrant diffusion in polymers. *Polymer*, vol. 34, no. 6, pp. 1146-1153, 1993.
- [101] G. T. Fieldson and T. A. Barbari. Analysis of diffusion in polymers using evanescent field spectroscopy. *AIChE Journal*, vol. 41, no. 4, pp. 795-804, 1995.
- [102] H. G. Tompkins. The physical basis for analysis of the depth of absorbing species using internal reflection spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, vol. 28, no. 4, pp. 335-341, 1974.
- [103] J. Crank. *Mathematics of Diffusion*. second edition, Oxford University Press, Oxford, 1968.
- [104] L-M. Döppers, C. Breen, and C. Sammon. Diffusion of water and acetone into poly(vinyl alcohol)-clay nanocomposites using ATR-FTIR. *Polymer*, vol. 47, pp. 2714-2722, 2006.
- [105] M. Karimi. Diffusion in polymer solids and solutions. *InTech Europe*, 2011.
- [106] C. Sammon, J. Yarwood, and N. Everall. A FTIR-ATR study of liquid diffusion processes in PET films : comparison of water with simple alcohols. *Polymer*, vol. 41, pp. 2521-2534, 2000.
- [107] X. Yi and J. Pellegrino. Diffusion measurements with fourier transform infrared attenuated total reflectance spectroscopy : Water diffusion in polypropylene. *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, vol. 40, pp. 980-991, 2002.

- [108] C. K. Y. Yiu, N. M. King, M. R.O. Carrilho, S. Sauro, F. A. Rueggeberg, C. Prati, R. M. Carvalho, D. H. Pashley, and F. R. Tay. Effect of resin hydrophilicity and temperature on water sorption of dental adhesive resins. *Biomaterials*, vol. 27, pp. 1695-1703, 2006.
- [109] P. W. Majsztrik, M. Barclay Satterfield, A. B. Bocarsly, and J. B. Benziger. Water sorption, desorption and transport in nafion membranes. *Journal of Membrane Science*, vol. 301, pp. 93-106, 2007.
- [110] P. Nogueira, C. Ramirez, A. Torres, M. J. Abad, J. Cano, J. Lopez, I. Lopez-Bueno, and Barral L. Effect of water sorption on the structure and mechanical properties of an epoxy resin system. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 80, no. 1, pp. 71-80, 2001.

## BIBLIOGRAPHIE

---



## **Étude de la dégradation de la protection par des résines photosensibles de la grille métallique TiN lors de gravures humides pour la réalisation de transistors de technologies sub-28 nm**

La gravure chimique par voie humide des matériaux est toujours utilisée dans certaines étapes spécifiques des procédés de fabrication de transistors pour la microélectronique. Cette gravure est effectuée en présence de masques de résine photosensible, qui définissent les zones à protéger de l'attaque chimique. Une des difficultés rencontrées lors de cette étape technologique est la dégradation du masque en résine et de l'interface résine/matériau à graver, qui entraîne un endommagement du matériau sous-jacent. L'objectif de cette thèse est d'étudier les dégradations occasionnées lors de la gravure humide par une solution chimique de type SC1 ( $NH_4OH/H_2O_2/H_2O$ ) de la grille métallique TiN/Al/TiN d'un transistor pMOS pour les nœuds technologiques 28 nm et inférieurs. Dans notre étude, l'empilement protégeant la grille métallique est constitué d'une bicouche résine photosensible à 248 nm / revêtement antireflectif développable (dit dBARC). Une première partie du travail a consisté à mener une étude phénoménologique des facteurs impactant l'adhésion des polymères sur le TiN, et a mis en évidence la forte influence de l'état de surface du film de TiN avant l'étape de lithographie, et notamment son vieillissement. Une seconde partie a consisté à étudier les différentes solutions permettant une amélioration de la tenue des polymères à la gravure SC1. Il a été montré que si aucun traitement de surface du TiN ne permettait d'améliorer cette adhérence, une augmentation de la température de recuit du dBARC permettait quant à elle d'accroître le greffage du carbone sur la couche de TiN et donc la tenue à la gravure de tout l'empilement. Enfin, une troisième étude a permis de mettre en évidence l'endommagement de la surface de TiN par diffusion du SC1 dans l'empilement dBARC / résine, et de proposer un mécanisme expliquant ce phénomène. La réalisation d'un dispositif expérimental de mesure, innovant, basé sur la spectroscopie infrarouge en mode de réflexions internes multiples (MIR) a par ailleurs permis de caractériser cette diffusion des espèces chimiques dans l'empilement polymérique et d'étudier les facteurs l'impactant.

**Mots-clés** : microélectronique, gravure humide, grille métallique, résines photosensibles, adhérence, diffusion de liquides

## **Study of the degradation of the protection by photoresists of the TiN metal gate during wet etchings, for the production of transistors in sub-28nm technologies**

Materials wet etching is still used in some specific steps of the transistors manufacturing process in microelectronics. This etching is performed in the presence of photoresist masks that define the areas to be protected from the chemical etchants. One of the major problems encountered during this technology step is the degradation of both photoresist patterns and the photoresist / material interface, which leads to the underlying material's damaging. The goal of this thesis is to study these degradations, during the wet etching of the TiN/Al/TiN metal gate of a pMOS transistor using a SC1 chemical solution ( $NH_4OH/H_2O_2/H_2O$ ), for sub-28 nm technology nodes. In our study, the stack that protects the metal gate is a bilayer with a 248 nm photoresist and a developable anti-reflective coating (or dBARC). The first part of our work was to lead a phenomenology study of the various parameters impacting the polymers adhesion on TiN. It showed the strong influence of the TiN surface state before lithography, especially its ageing. In a second part, we studied various solutions to improve the polymers stack adhesion during the SC1 etching. No TiN surface treatment could enhance this adhesion, but we found that increasing the dBARC bake temperature lead to an increase of carbon grafting on TiN, which thus gave a better resistance of photoresist patterns to SC1 etching. Then in a third part, we highlighted the TiN surface damaging after SC1 diffusion through the resist bilayer and proposed a mechanism explaining this phenomenon. We also developed an innovative experimental device based on infrared spectroscopy in the Multiple Internal Reflections (MIR) mode to characterize the diffusion of chemical etchants in the polymers stack, and study the various parameters that may impact it.

**Keywords** : microelectronics, wet etching, metal gate, photoresists, adhesion, liquids diffusion