



Impact des plasmas de cure sur les résines 193 nm



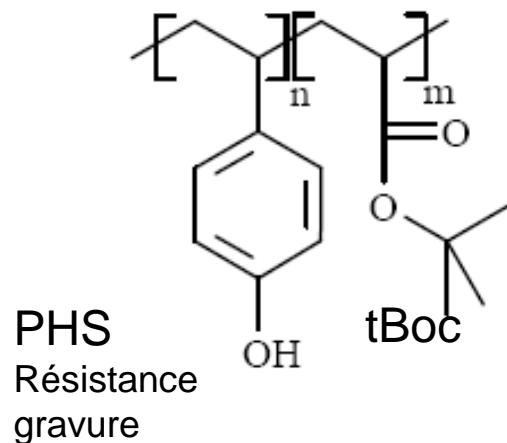
K. Menguelti, E.Pargon, M.Martin, X.Mellhaoui.
CNRS/LTM, Grenoble, France

Introduction

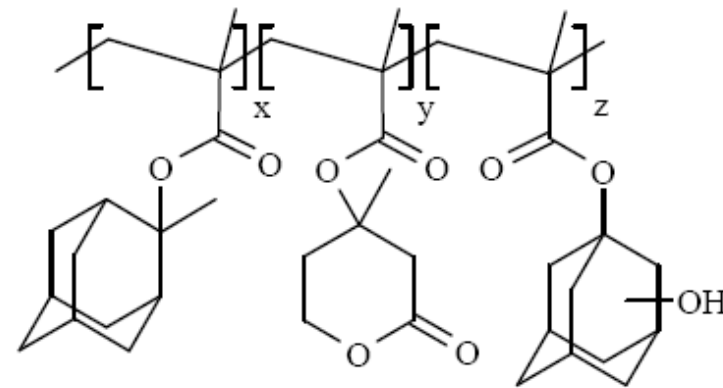
Le passage de la lithographie 248nm à la lithographie 193nm a nécessité le développement de nouvelles plates-formes chimiques

Résine 248 nm

Ex: ESCAP from IBM



Résine 193 nm PMMA



Adamantane
Resistance
gravure

Lactone
R solubilité
Développement

Groupe polaire
Adhésion au substrat

L'introduction de ces résines 193nm ont engendré de nouveaux problèmes en terme de procédés de gravure par plasma.

Nouveaux challenges résines 193nm

➤ L'épaisseur de résine diminue à chaque noeud technologique:

	2007	2010	2013
Noeud technologique	Hp 65 nm	Hp 45 nm	Hp 32 nm
Epaisseur résine (nm)	110-200	80-145	55-100

➤ Moins résistantes à la gravure que les résines 248 nm :

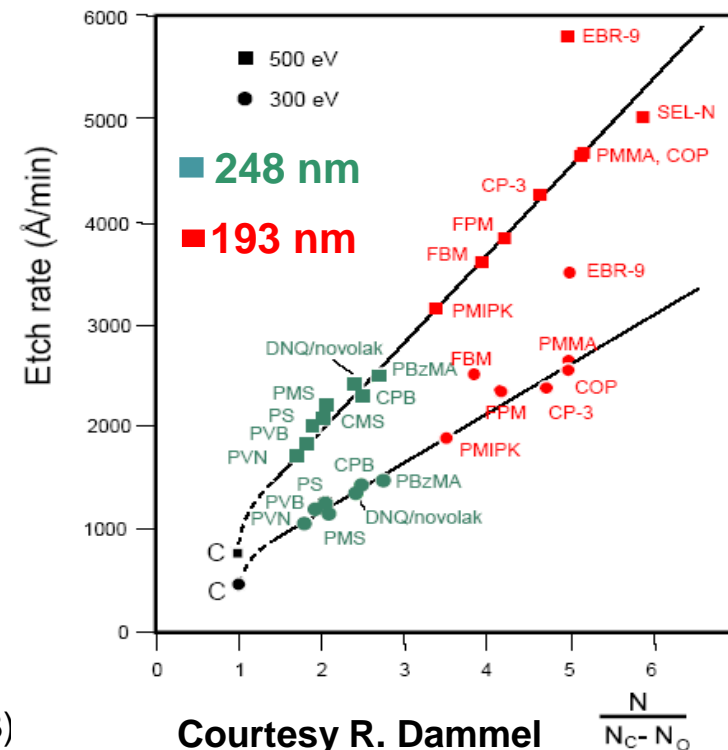
Paramètre d'Ohnishi

$$O.N = \frac{N}{N_c - N_o}$$

N : Nombre total d'atomes

N_c : Nombre d'atomes de Carbone

N_o : Nombre d'atomes d'Oxygène




H. Gokan et al., J. Electrochem. Soc., **130**, p.143, (1983)

Introduction

- **Objectif :**

Développer des traitements plasma (**Cure**) qui modifient les propriétés physico-chimiques de la résine photosensible afin d'améliorer son comportement à la gravure.

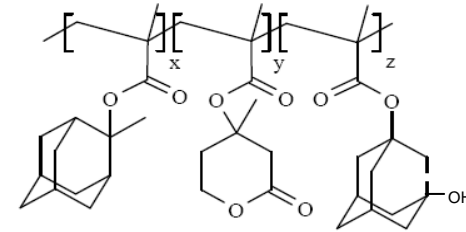
Quel est l'impact d'un plasma de cure sur les PR 193nm?

- 
-
- I. Introduction.
 - II. **Mécanismes des modifications chimiques de la résine après traitement (Cure) plasma.**
 - III. **Rôle des UV du plasma.**
 - IV. **Résistance à la gravure d'une résine traitée par plasma.**
 - V. **Conclusion**

Procédé expérimental

- Résines (méthacrylate) déposées (spin coating) sur wafers 200mm :

- AR1682 de JSR (240 nm)
- PAR707 de sumitomo (330 nm)




- Conditions plasma HBr et Ar Cure de 5s à 500s :

CENTURA 5200B Applied Materials ICP (Plasma à Couplage Inductif)

100 sccm / 1200 Ws / 0 Wb / 5 mT

- Analyses :

- Surface (10nm) par XPS (C, O, Br, F).
- Volume : FTIR et RAMAN.
- Epaisseurs + V_{gravure} : Ellipsométrie spectroscopique et cinétique.

- 
-
- I. Introduction.
 - II. Mécanismes des modifications chimiques de la résine après traitement (Cure) plasma.**
 - III. Rôle des UV du plasma.
 - IV. Résistance à la gravure d'une résine traitée par plasma.
 - V. Conclusion

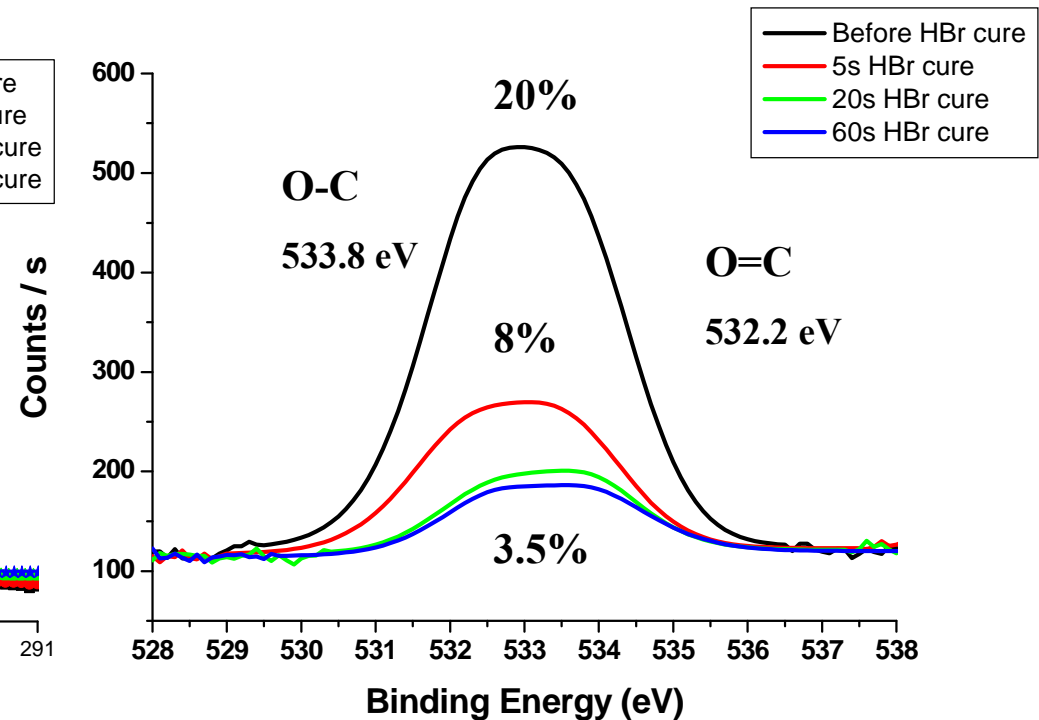
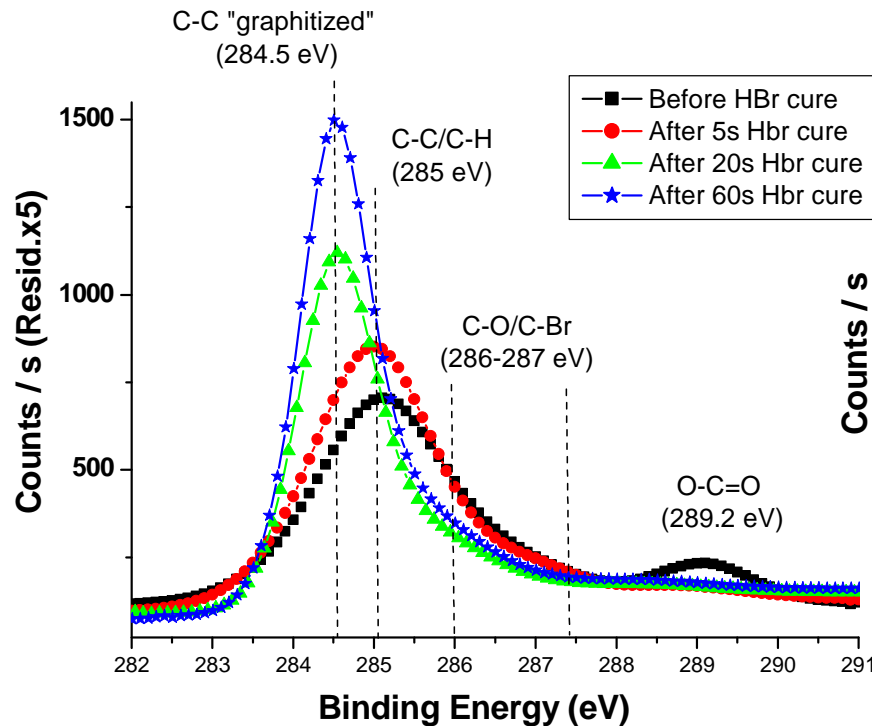
Modifications chimiques en surface

➤ Analyses XPS (épaisseur sondée ~10 nm)

Spectre C1s XPS

HBr Cure

Spectre O1s XPS



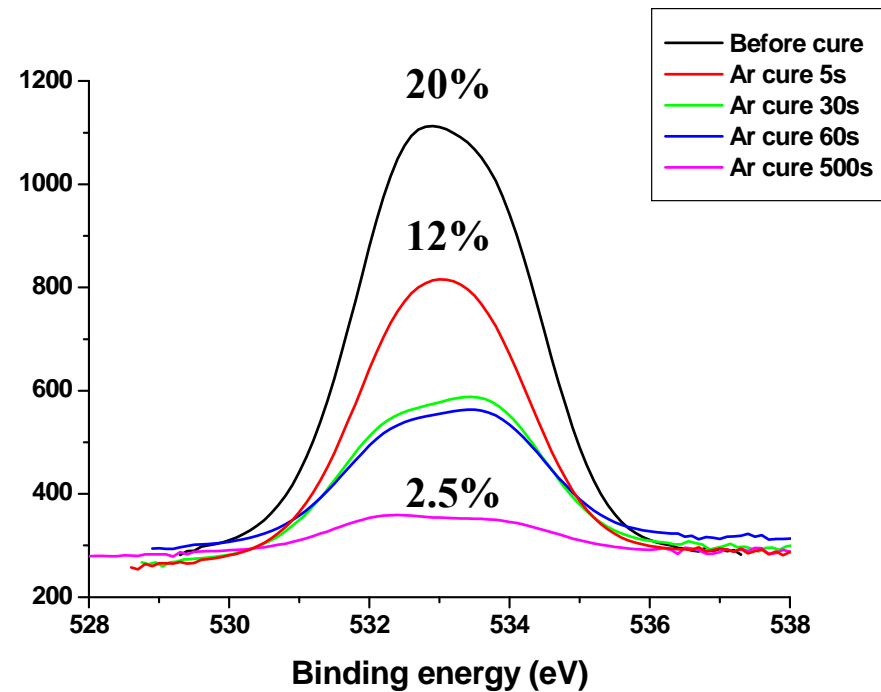
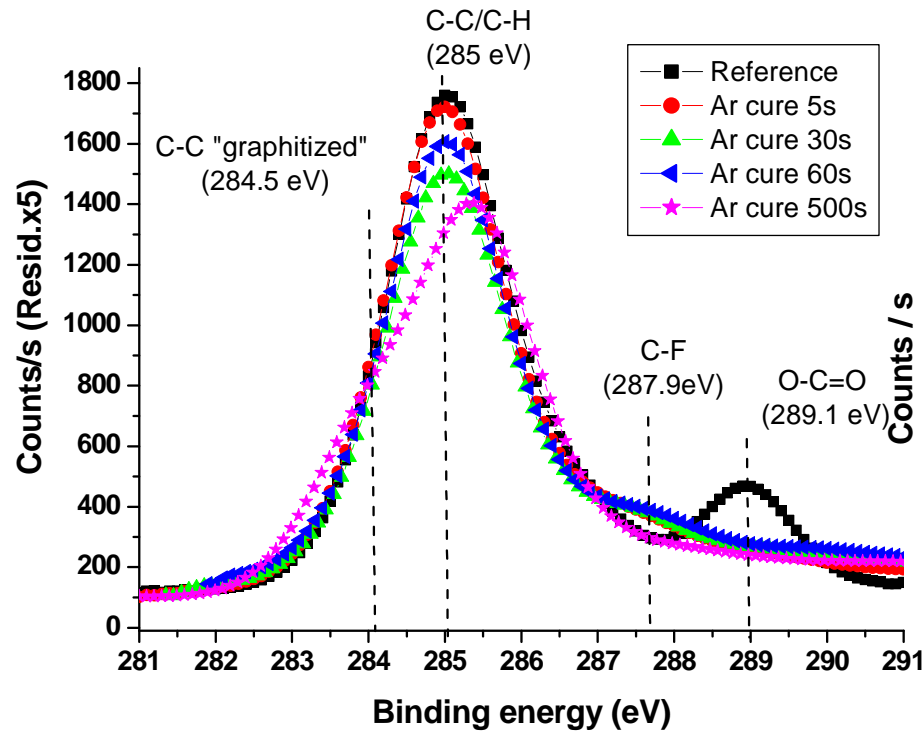
- Perte des groupes ester et lactone (pics à 287 eV et 289.2 eV)
- "Graphitisation" de la surface (apparition de C-C à 284.5eV)

Analyses XPS après Ar cure

Spectre C1s XPS

Ar Cure

Spectre O1s XPS

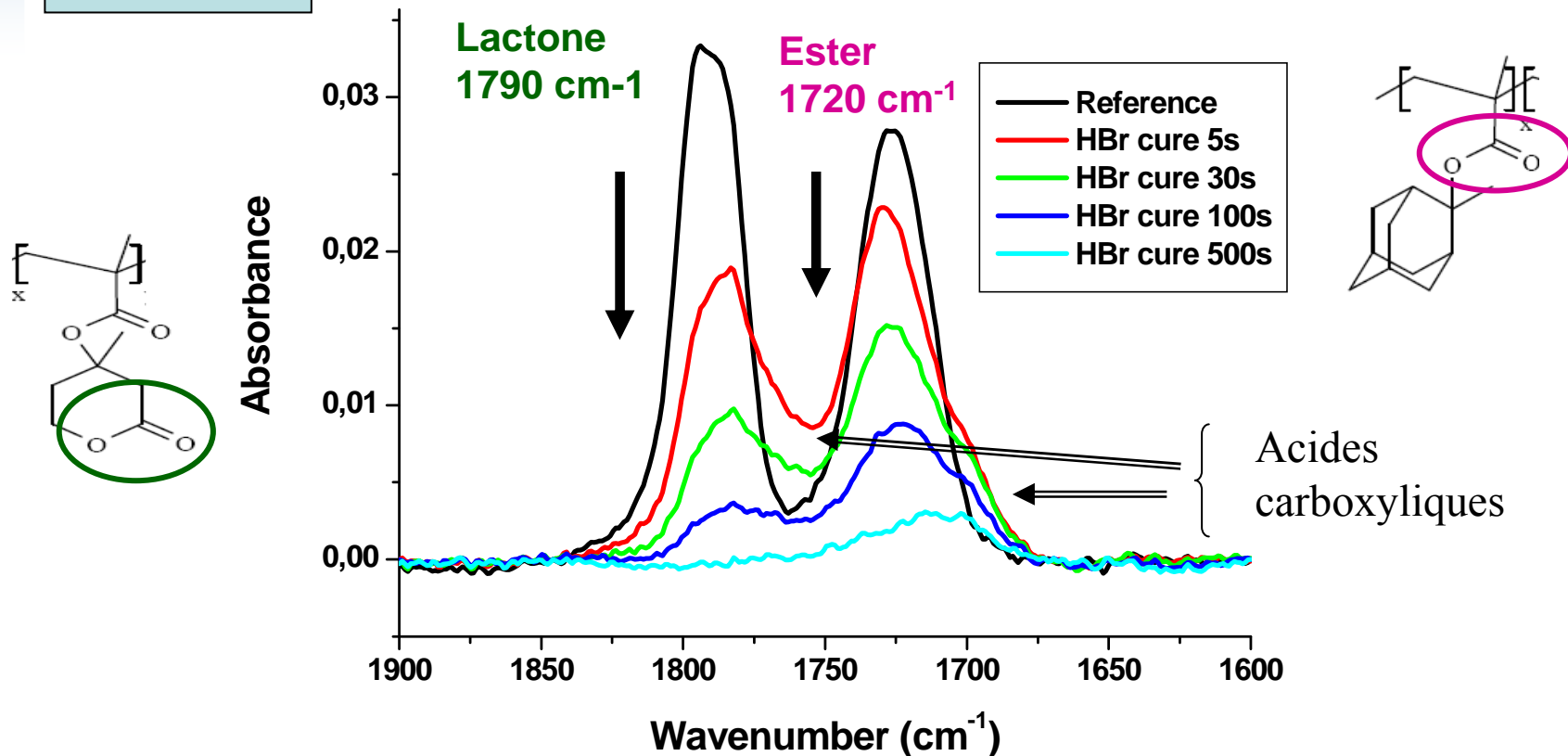


- Diminution moins rapide qu'en HBr des esters et lactones : résine moins impactée.
- « Graphitisation » moins évidente (285eV).
- Apparition C-F (287.9 eV) provenant de la contamination du réacteur (AlF).

Modifications en volume après plasma cure HBr

HBr Cure

FTIR : liaisons C=O

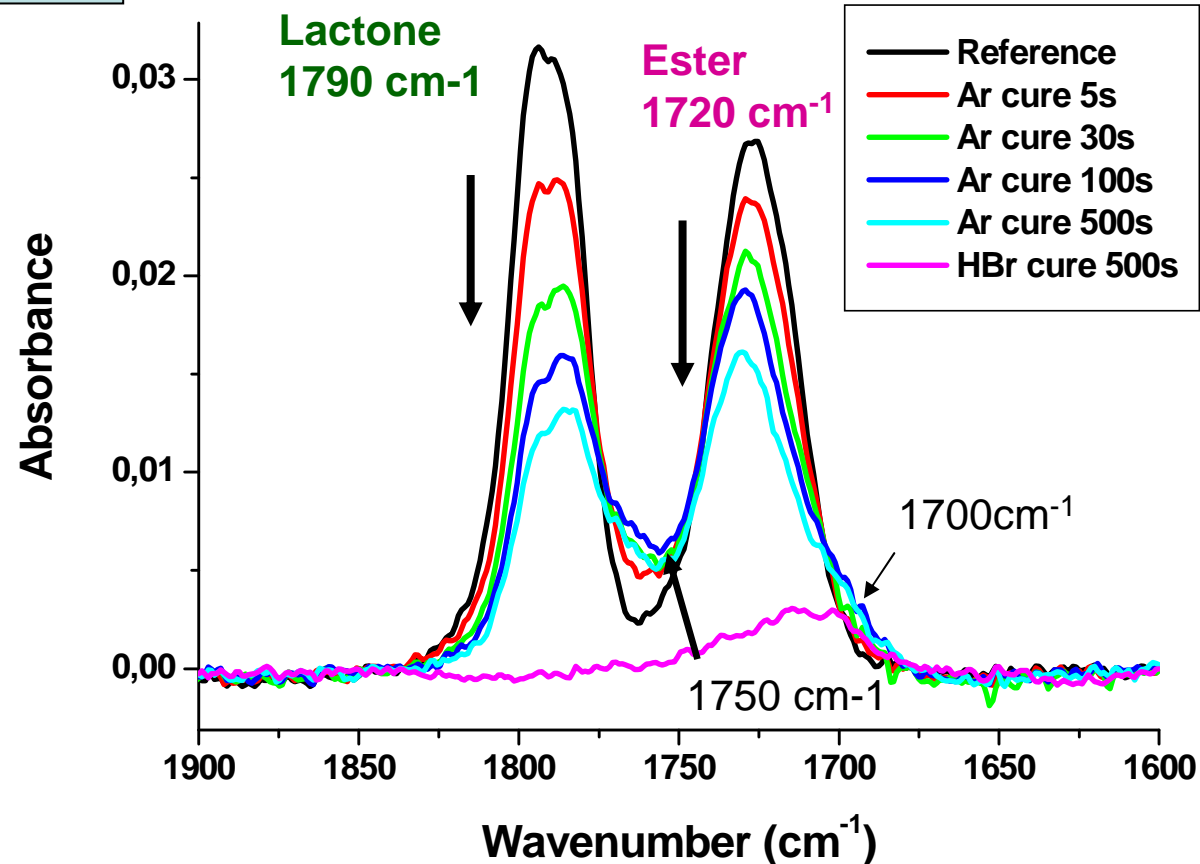


- Perte des groupements lactones et esters.
- Ma résine est modifiée dans sa totalité.
- 2 nouveaux pics 1700cm⁻¹ et 1760 cm⁻¹ :
 - Formation d'acides carboxyliques (pics à 1700cm⁻¹ et 1750 cm⁻¹) .

Modifications en volume après plasma Ar

Ar Cure

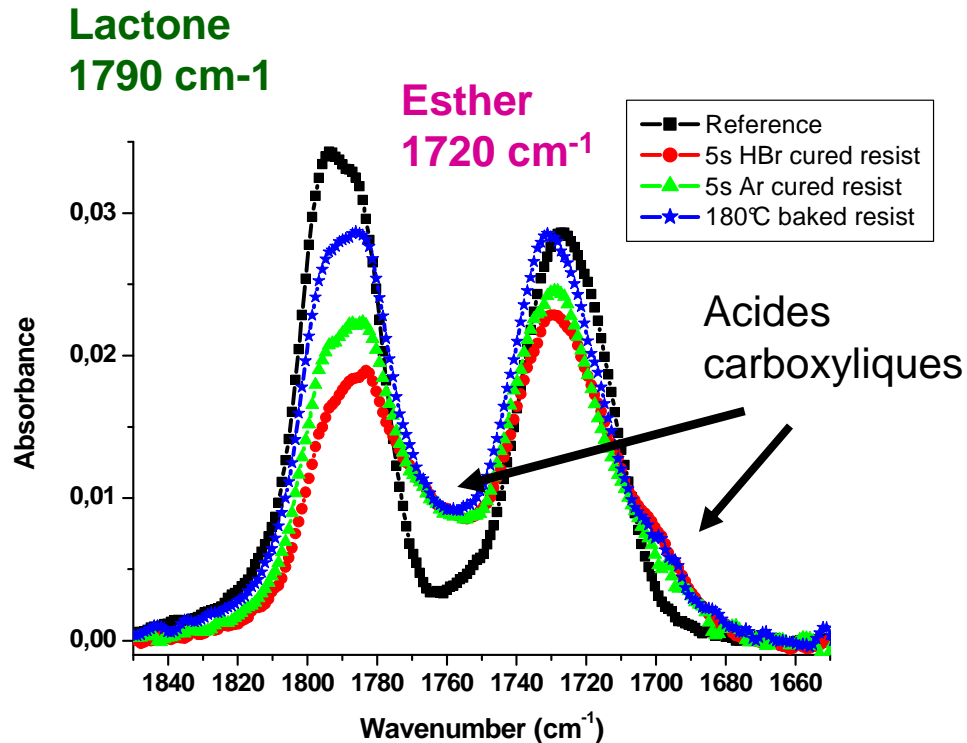
FTIR : liaisons C=O



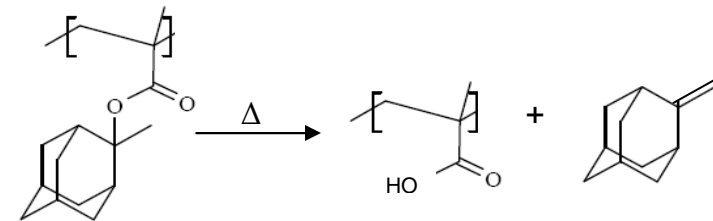
- Modifications chimiques similaires après Ar.
- L'Ar cure impacte moins (modification partielle) la résine que le traitement HBr.

Modifications en volume après recuit

Comparaison Traitement plasma et recuit à 180°C




FTIR : liaisons C=O



-Après recuit le groupe adamantane est remplacé par un un groupe hydroxyle pour former un acide carboxylique.

-Spectres Ftir similaires d'une résine traitée par plasma et recuit à 180°C.

-Hypothèse de la formation d'acides carboxyliques après plasma renforcée.

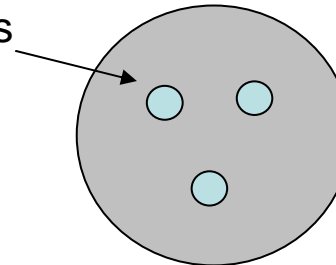
- 
-
- I. Introduction.
 - II. Mécanismes des modifications chimiques de la résine après traitement (Cure) plasma.
 - III. Rôle des UV du plasma.**
 - IV. Résistance à la gravure d'une résine traitée par plasma.
 - V. Conclusion

Impact UV du plasma sur la résine

- Emission optique de l'H à 121.5nm et du Br entre 150-160nm.
- Utilisation de Hublots de différentes fréquences de coupure:

- **MgF₂:** UV > 120nm
- **Al₂O₃:** UV > 170nm
- **KCl:** UV > 220 nm
- **Glass:** UV > 300nm

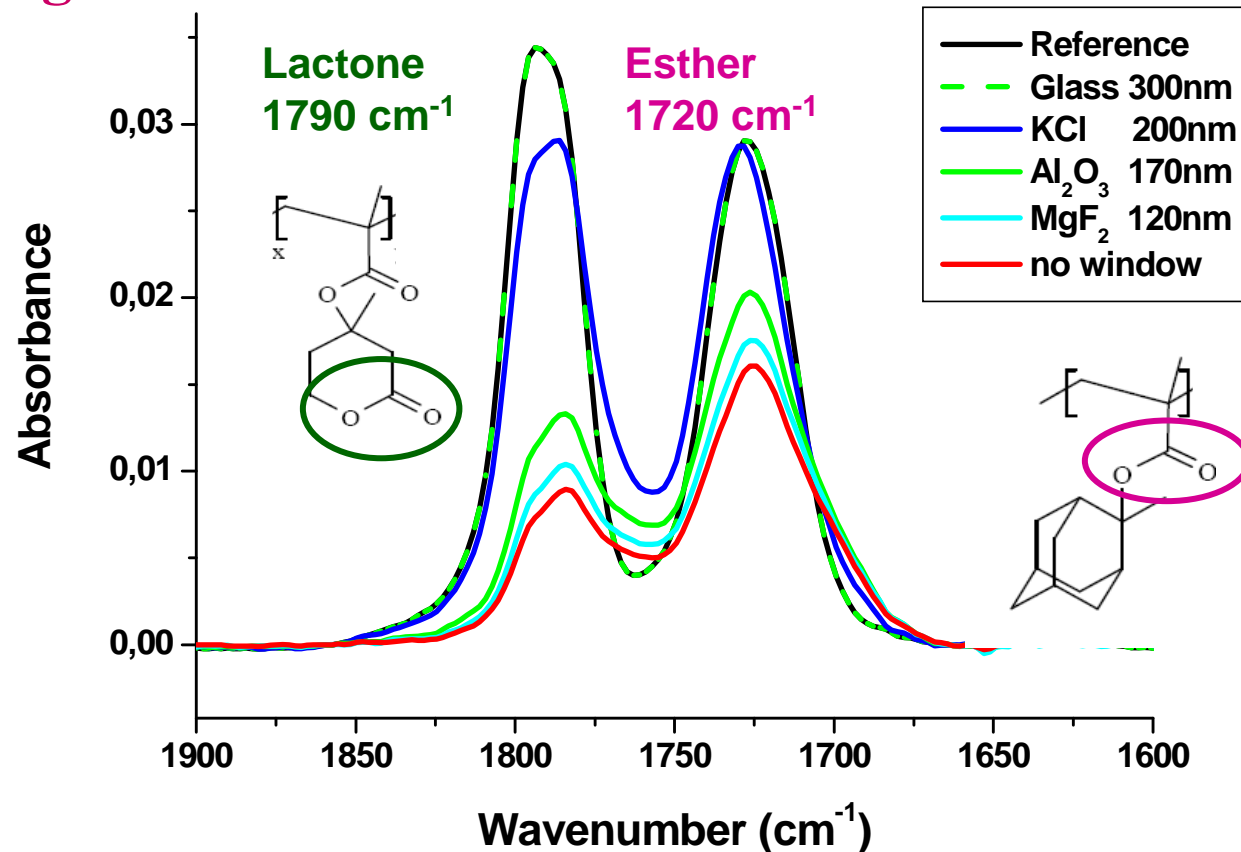
Hublots



200 mm Wafer

Impact des UV en HBr cure

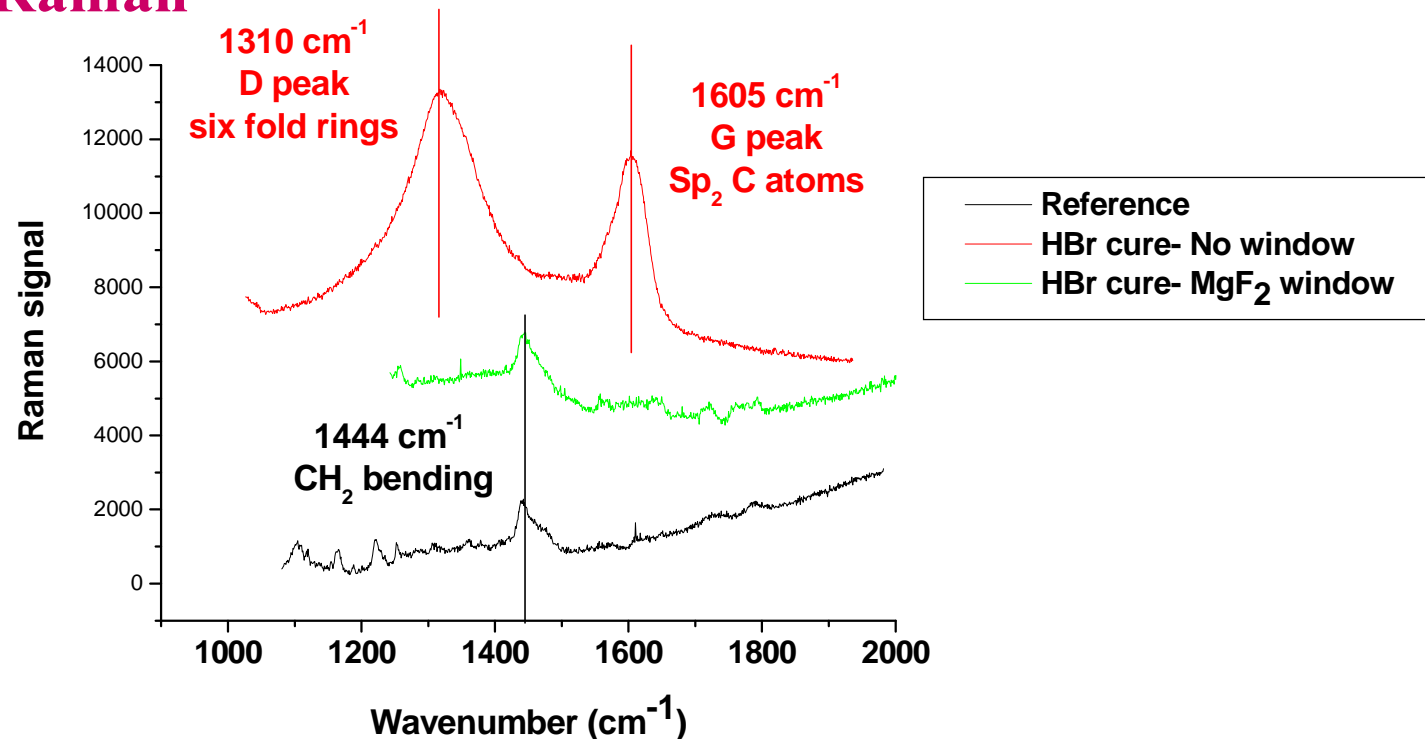
FTIR : région C=O



- Les UV compris entre 170 nm et 220 nm sont responsables de la modification chimique de la résine.
- Glass ~ Ref
 - ⇒ ions (faible energie) + H radicaux ne jouent pas un rôle important.

Rôle du bombardement ionique

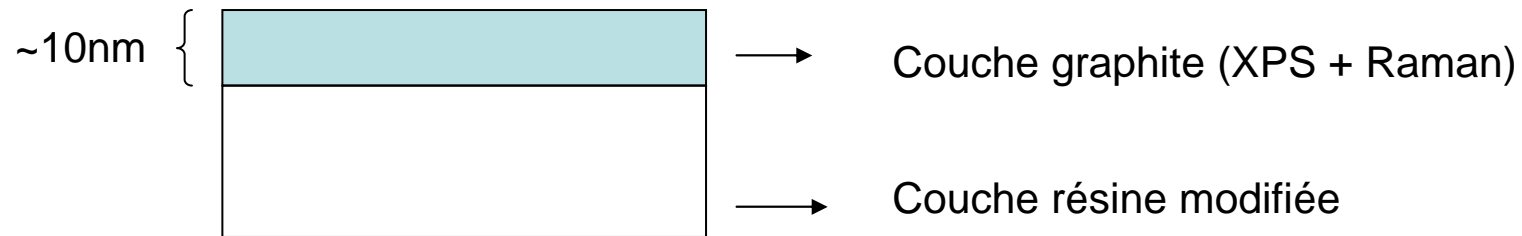
Analyses Raman



- Après HBr cure présence Atomes C sp², couche graphite confirmée.
- Pas de couche graphite sous le hublot.
 - ➔ Le bombardement ionique de faible énergie (+H radicaux certainement) jouent un rôle important dans la « graphitisation ».
- Apparition couche graphite en Ar pour des temps longs. (200s)

Résumé sur les modifications chimiques

Mesures ellipso métriques : Modèle bicouche



- Modifications chimiques :

- Formation d'une couche graphite (~10nm) due essentiellement au bombardement ionique faiblement énergétique (+ H radicaux).


- Modification du film résine en volume avec retrait des espèces O due aux UV.

- Comparaison HBr / Ar :

- La couche graphite se forme plus efficacement après HBr cure

⇒ Rôle important des H radicaux.

- Modification partielle en Ar cure, totale en HBr.

- 
-
- I. Introduction.
 - II. Mécanismes des modifications chimiques de la résine après traitement (Cure) plasma.
 - III. Rôle des UV du plasma.
 - IV. Résistance à la gravure d'une résine traitée par plasma.**
 - V. Conclusion

Résistance à la gravure

Application d'un plasma HBrO₂ de 100s sur résines traitées et non traitées :

	Reference Sans cure	Ar cure Hublot MgF ₂	Ar cure Sans hublot	HBr cure Hublot MgF ₂	HBr cure Sans hublot
V _{gravure} (Nm.min ⁻¹)	92	93	75	80	70

- V(hublot) > V(sans hublot)
 ⇒ La couche graphite joue un rôle important dans la résistance à la gravure.
- V HBr (hublot) < V Ar (hublot)
 → Déplétion en O plus importante en HBr qu'en Ar.
- V HBr (sans hublot) < V Ar (sans hublot)
 → Après HBr couche graphite + modification totale du film résine.

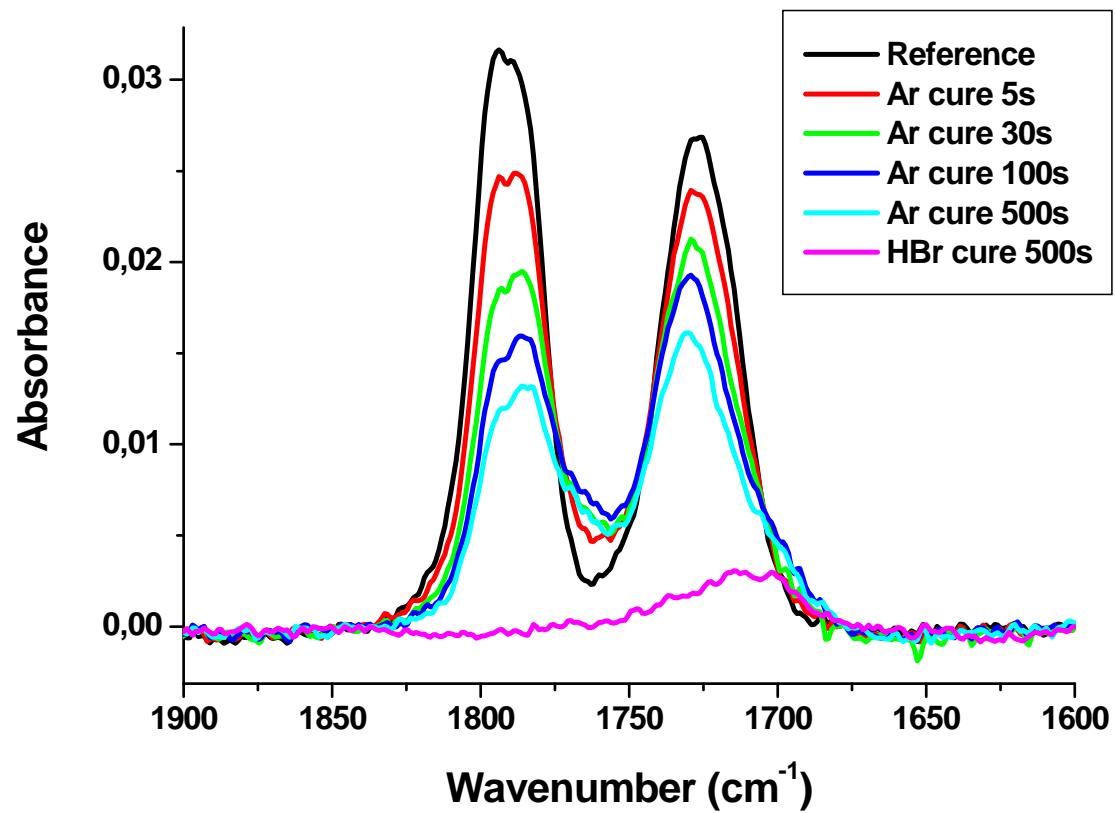
HBr cure est plus efficace

Conclusion

- Les différentes techniques d'analyse (XPS, FTIR, Raman, Ellipsométrie) ont montré une modification chimique des résines après plasma de cure :
 - en surface : « **graphitisation** » par les ions faiblement énergétiques.
 - en volume : perte des groupements **lactones** et **esters** par les **UV** (170-200nm).
- Les UV jouent un rôle primordial dans la modification chimique des résines exposées au plasma.
- **La formation d'une couche graphite ainsi que la déplétion en O assure une meilleure résistance à la gravure.**

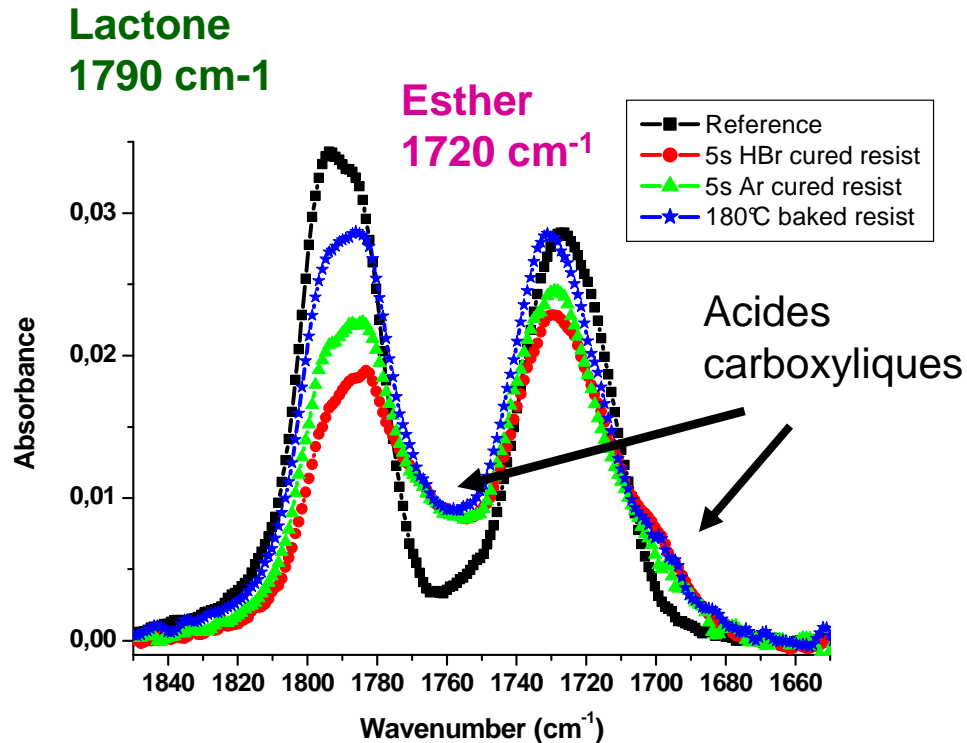


Merci de votre attention!

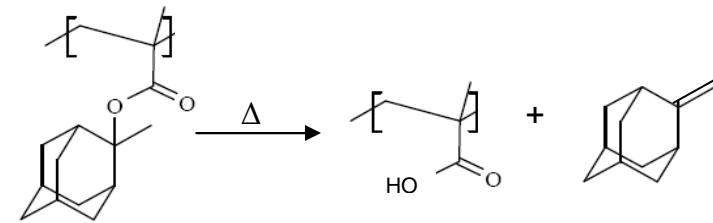


Modifications en volume après recuit

Comparaison Traitement plasma et recuit à 180°C



FTIR : liaisons C=O



-Après recuit le groupe adamantane est remplacé par un un groupe hydroxyl pour former un acide carboxylique.

-Spectres Ftir similaires d'une résine traitée par plasma et recuit à 180°C.

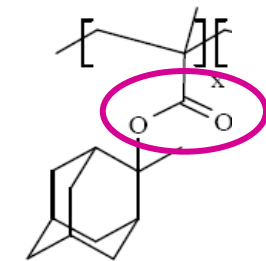
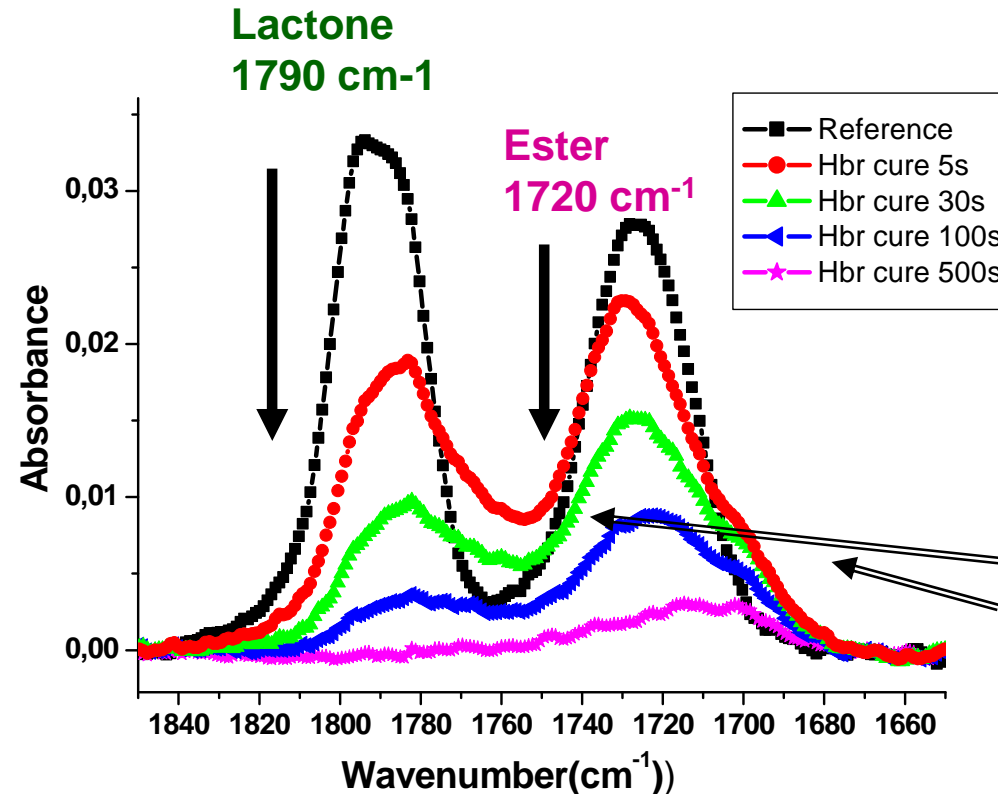
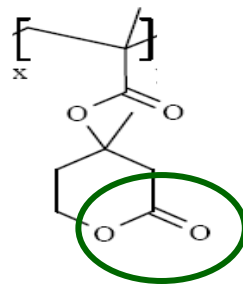
-Hypothèse de la formation d'acides carboxyliques après plasma renforcée.

	Referen ce Sans cure	Ar cure Hublot MgF ₂	Ar cure Sans hublot	HBr cure Hublot MgF ₂	HBr cure Sans hublot
V _{gravure} (Nm.min ⁻¹)	92	93	75	80	70

Modifications en volume après plasma HBr

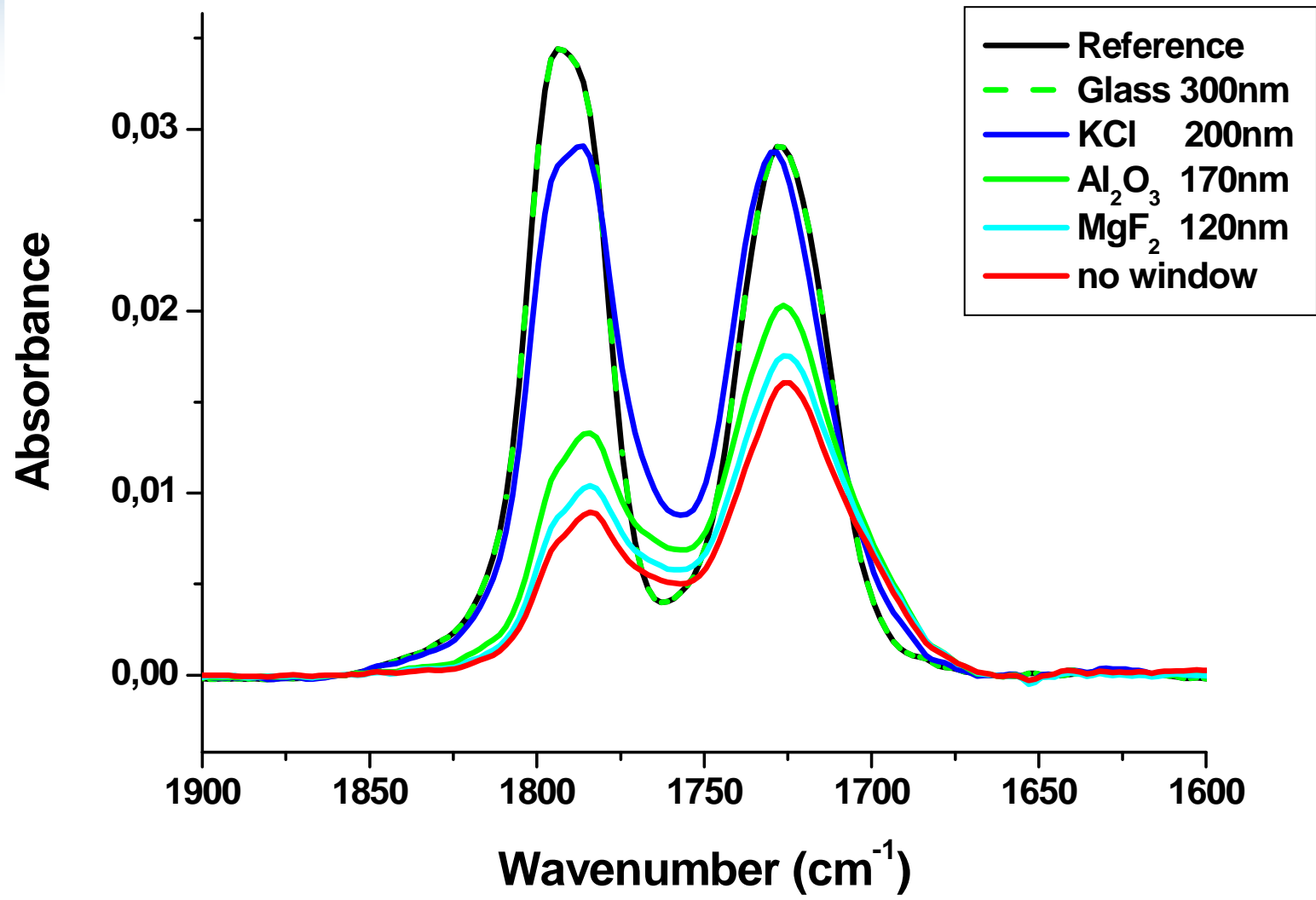
HBr Cure

FTIR : liaisons C=O



Acides
carboxyliques
ou lactone
confinée.

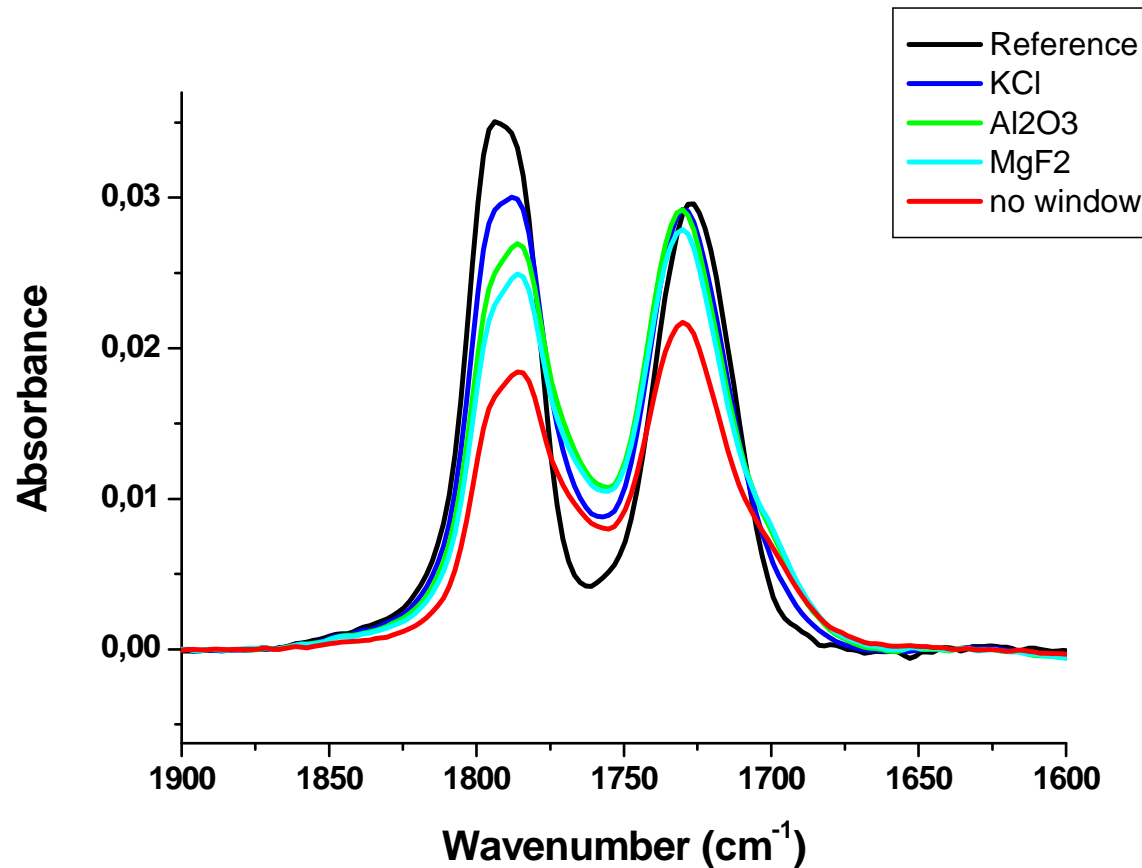
- Perte des groupements lactones et esters.
- 2 nouveaux pics 1700cm⁻¹ et 1760 cm⁻¹ :
 - Groupement lactone toujours confiné dans la résine (pic à 1772 cm⁻¹) **OU**
 - Formation d'acides carboxyliques (pics à 1700cm⁻¹ et 1750 cm⁻¹).



Impact des UV durant Ar cure

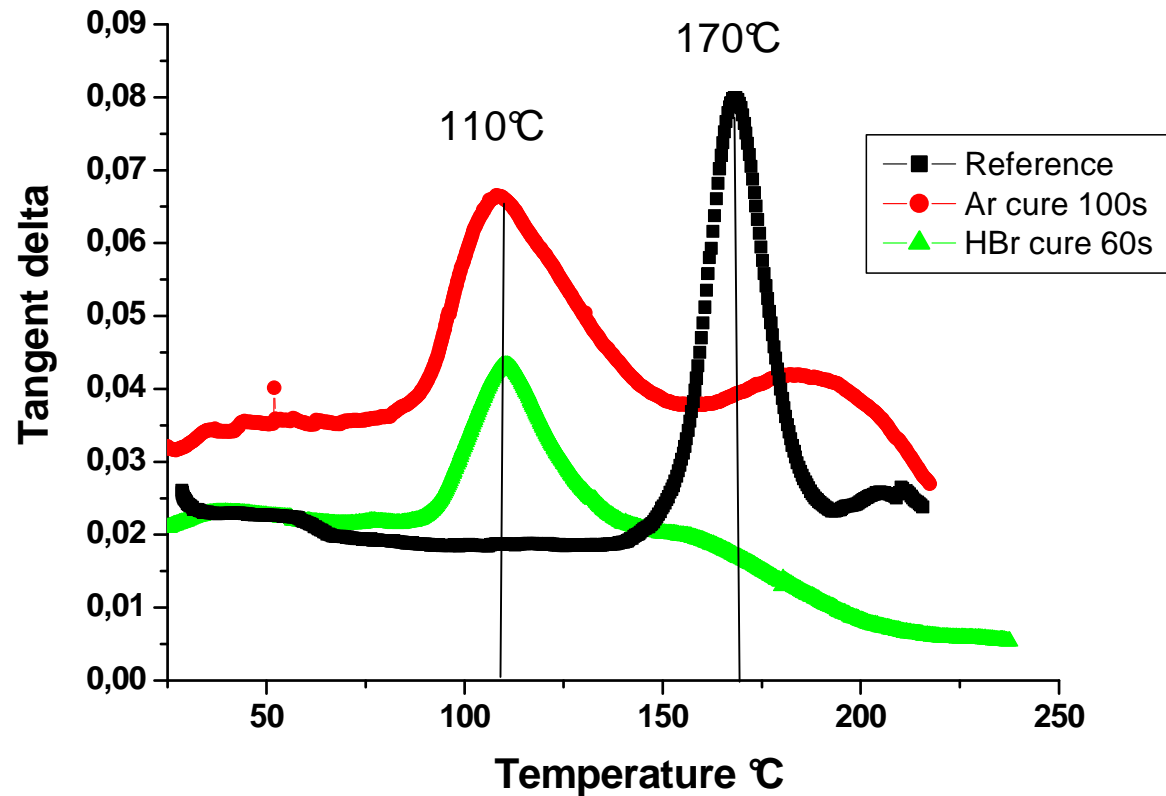
FTIR : région C=O

Ar



- Ar émet intensément à 100nm
- Modifications proviennent des impuretés présentes dans le plasma (vapeur d'eau, H₂..)

DMA avant et après plasma



- Quel que soit le plasma, diminution de 60°C de la T g.
- Volume libre dû à la perte des groupements adamantane et lactone.