THESE

présentée par

Pauline VOISIN

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER DE GRENOBLE

Ecole Doctorale : Electronique, Electrotechnique, Automatique et Traitement du Signal

Spécialité : Micro et Nano Electronique

Lithographie de nouvelle génération par nanoimpression assistée par UV : étude et développement de matériaux et procédés pour l'application microélectronique

---

Thèse dirigée par Jumana BOUSSEY

Soutenue le : 23 novembre 2007

Membres du jury :

Président	**Ahmad BSIESY**	Professeur à l'UJF, Grenoble
Rapporteurs	**Christophe VIEU**	Professeur à l'INSA, Toulouse
	Massimo TORMEN	Chargé de Recherche, Laboratoire National TASC-INFM, Trieste, Italie
Examinateurs	**Jean MASSIN**	Ingénieur ST Microelectronics, Crolles
	Clivia SOTOMAYOR-TORRES	Professeur à University College Cork, Irlande
	Jumana BOUSSEY	Chargée de recherche CNRS-LTM, Grenoble
Invités	**Stéfan LANDIS**	Ingénieur CEA-LETI, Grenoble
	Cécile GOURGON	Chargée de recherche CNRS-LTM, Grenoble

Thèse CIFRE financée par ST Microelectronics, préparée au Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM-CNRS) en collaboration avec le CEA-LETI.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury qui ont évalué ce travail de thèse :

- Monsieur Ahmad Bsiesy pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury,
- Messieurs Massimo Tormen et Christophe Vieu pour avoir accepté d'évaluer ce travail en qualité de rapporteur,
- Monsieur Jean Massin et Madame Clivia Sotomayor-Torres, pour avoir fait parti de mon jury en tant qu'examinateurs,
- Et enfin Mesdames Jumana Boussey et Cécile Gourgon et Monsieur Stefan Landis pour leur nombreuses relectures et pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté pendant ces années de recherche.

Cette thèse a été menée au Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM/CNRS) en collaboration avec le CEA-LETI dans le cadre d'une convention CIFRE avec la société ST Microelectronics, Crolles. Je tiens donc à remercier Monsieur Olivier Joubert, directeur du LTM, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, et Monsieur Daniel Henry, ex-manager de l'équipe des Modules Avancés de ST Crolles 2, pour avoir lancé ce sujet qui m'a tant appris.

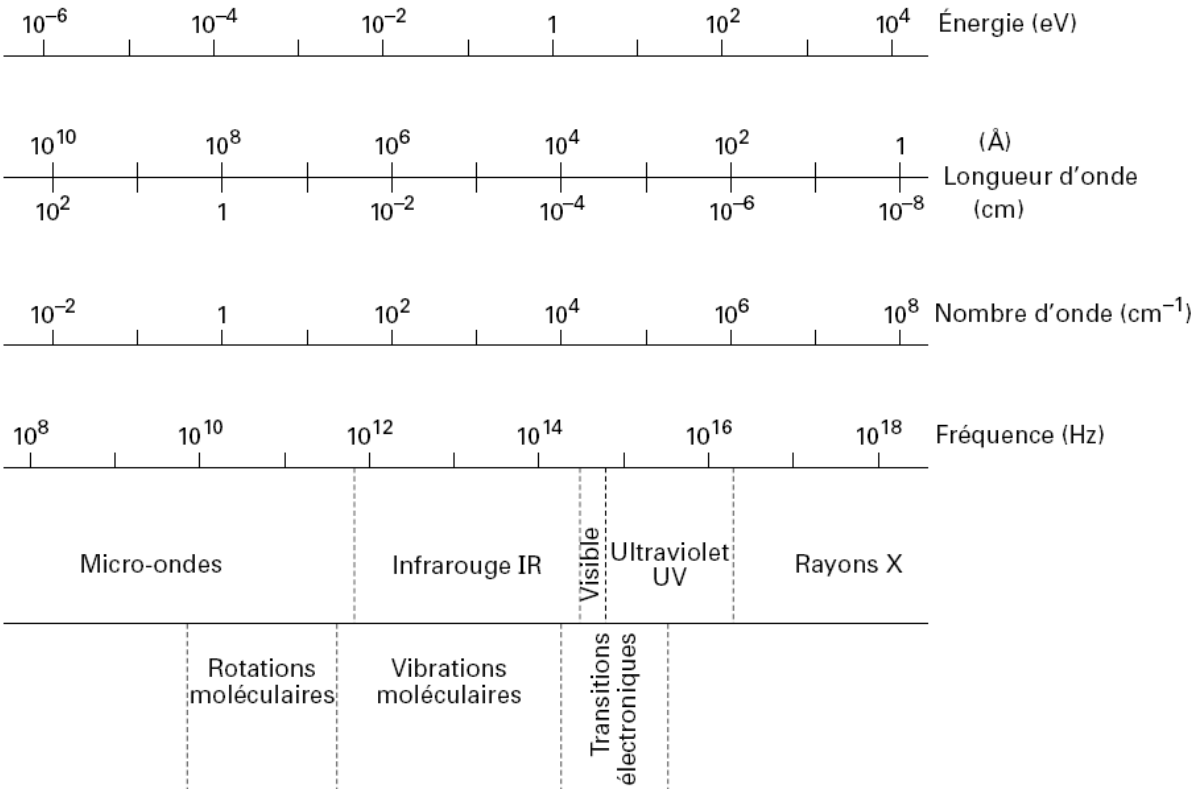
Je souhaite plus particulièrement remercier Jumana Boussey, ma directrice de thèse, pour la confiance et le soutien qu'elle m'a accordé au cours de cette thèse, mais aussi pour sa disponibilité et son aide dans mes démarches d'"après-thèse". Je souhaite également vivement remercier Cécile Gourgon, mon encadrante LTM, pour ses conseils avisés tout en me laissant une grande automonie, ses encouragements dans les moments difficiles, et pour m'avoir guidé de près ou à distance pendant son congé maternité, tout a long de cette thèse. Mes remerciement sincères s'adressent aussi à Stefan Landis, mon encadrant CEA, pour la richesse et la pertinence de ses remarques.

Un grand merci aussi à Erwine Pargon et Amandine Jouve pour leur aide précieuse dans les manips et leur rigueur scientifique, mais aussi à tous les autres membres de l'équipe nanoimprint, avec qui il a été très agréable de travailler. Je tiens aussi à remercier Gilles pour son expertise en gravure plasma, Marco pour m'avoir fait découvrir le LTM, Coco pour sa patience, Tanguy pour les fruit-time, Nico pour ses encouragements, Sophie pour les pauses café, Marceline, pour nos nombreuses discussions, et tous ceux qui ont participé à la bonne ambiance du labo.

Merci aussi à tous les membres du LTM et du CEA qui ont contribué au bon déroulement de cette thèse, à la fois au point de vue technique et humain.

Enfin, merci à ma famille pour leur soutien durant toutes mes études et à Marcel pour sa patience et ses encouragements.

Domaines spectraux des rayonnements électromagnétiques



Index des sigles utilisés

Sigle	Définition	Page
AFM	Atomic Force Microscopy ou microscopie à force atomique	page 31
AMO	Centre de recherche à Aix la chapelle, Allemagne	page 77
AMONIL	Résine UV-NIL dévelopée par AMO	page 77
BSS	Beam Step Size	page 56
CD	Critical Dimensions	page 20
CMOS	Complementary MOS	page 18
CMP	Chemical Mechanical Polishing	page 35
DPS	Decoupled Plasma Source : réacteur de gravure ICP de l'Applied Materials Centura 5200	page 113
DUV	Deep Ultra-Violet (Lithography)	page 20
EUV	Extrême Ultra-Violet (Lithography)	page 26
EVG	Equipementier microélectronique, Autriche	page 37
EVG620	Presse UV-NIL	page 37
EVG770	Photo-répéteur UV-NIL	page 37
FIB	Focused Ion Beam	page 31
FTIR	Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy	page 80
HMDS	HexaMethylDiSilazane	page 37
HSQ	Hydrogen SilesQuioxane	page 52
ICP	Inductively Coupled Plasma	page 60
ITO	Indium Tin Oxide : oxyde d'indium-étain	page 49
ITRS	International Technology Roadmap of Semiconductors	page 20
MEB ou SEM	Microscopie Electronique à Balayage ou Scanning Electron Microscopy	page 30

Sigle	**Définition**	**Page**
MF702	Développeur de la NEB22	page 60
ML2	Mask Less Lithography	page 26
MOS	Metal-Oxide-Semiconductor (transistor)	page 18
NA	Numerical Apperture (ouverture numérique d'un système optique)	page 24
NEB22	Résine utilisée pour la lithographie électronique	page 56
NILTM105	Résine UV-NIL développée au LTM	page 78
OPC	Optical Proximity Correction	page 30
PAB	Post Applied Bake	page 60
PDMS	PolyDiMethylSiloxane	page 40
PE	PolyEthylène	page 112
PEB	Post Exposure Bake	page 60
PET	PolyEthylTetraphtalane	page 121
PMMA	PolyMethylMetAcrylate	page 112
PP	PolyPropylène	page 112
PS	PlyStyrène	page 112
PSM	Phase Shift Mask	page 30
rms	Root Mean Square	page 115
rpm	revolution per minute	page 37
sccm	Standard Cubic Centimeter per Minute	page 62
S-FIL	Step and Flash Imprint Lithography	page 28
UV-NIL	UV curing NanoImprint Lithography	page 26
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	page 113

Index des symboles utilisés

Symbole	Définition	Unité	Page
c	Côté de la puce imprimée	mm, μm	page 88
δ	Taux de remplissage de motifs ($\delta = L/(L+S)$)	-	page 88
$\Delta\ h_r$	Variation de h_r	nm	page 92
η	Viscosité de la résine	mPa.s	page 88
F	Force appliquée en face arrière du moule	N	page 90
h_i	Epaisseur initiale de résine déposée par centrifugation	nm	page 88
h_m	Hauteur du motif de résine	nm	page 99
h_r	Epaisseur de résine résiduelle en fond des motifs	nm	page 88
$h_{r-conservation}$	Epaisseur de résine résiduelle calculée à partir de la loi de conservation du volume sur une période	nm	page 99
L	Largeur des motifs de résine	μm, nm	page 88
λ	Longueur d'onde d'exposition	nm	page 20
$P_{appliquee}$	Différence de pression entre la pression appliquée en face arrière du moule et la pression dans la chambre de l'EVG770	mbars	page 43
$P_{chambre}$	Pression dans la chambre de l'EVG770	mbars	page 43
$P_{contact}$	Pression de contact choisie par l'utilisateur dans l'EVG620	mbars	page 40
$P_{face\ arriere}$	Pression appliquée en face arrière du moule dans l'EVG770	mbars	page 43
$P_{imprint}$	Pression appliquée sur le moule dans l'EVG620	mbars	page 40
$P_{polarisation}$	Puissance de polarisation du réacteur plasma	W	page 60
P_{source}	Puissance source du réacteur plasma	W	page 60

Symbole	**Définition**	**Unité**	**Page**
R	Rayon équivalent de la puce de côté c ($R = c/\sqrt{\pi}$	mm, μm	page 90
S	Espace entre les motifs de résine	μm, nm	page 88
$t_{exposition}$	Temps d'exposition	s	page 43
T_g	Température de transition vitreuse d'une résine	$^\circ$C	page 28
$t_{pressage}$	Temps de pressage	s	page 43
τ	Temps caractéristique	s	page 90
$\tau_{capillaire}$	Temps caractéristique lié aux forces de capillarité	s	page 97

Table des matières

Remerciements **3**

Domaines spectraux des rayonnements électromagnétiques **5**

Index des sigles utilisés **7**

Index des symboles utilisés **9**

Introduction générale **15**

Chapitre 1 La lithographie et la nanoimpression assistée par UV : Généralités 17

Introduction 17

I La microélectronique et ses enjeux 18

II La lithographie en microélectronique 20

II.1 La lithographie optique par projection 21

II.2 Les limitations de la lithographie optique par projection 24

II.3 Les lithographies émergentes 25

III La nanoimpression assistée par UV : UV-NIL 27

III.1 Contexte 27

III.2 Principe de l'UV-NIL 28

III.3 Les challenges de la nanoimpression 30

III.4 Les bénéfices de l'UV-NIL par rapport à la nanoimpression thermique . . 34

III.5 Les applications de l'UV-NIL en microélectronique 35

IV Dispositif expérimental 37

IV.1 Procédure expérimentale de l'UV-NIL par centrifugation 37

IV.2 La presse EVG620 39

IV.3 La presse EVG770 NIL Stepper 41
Conclusion 46

Chapitre 2 Fabrication des moules pour la nanoimpression assistée par UV 47

Introduction 47
I Etat de l'art des différents procédés de fabrication de moules 48
I.1 Procédé utilisant un masque dur de chrome 48
I.2 Procédé utilisant une couche d'ITO 49
I.3 Procédé utilisant du HSQ 52
I.4 Conclusion 53
II La filière "chrome" sur silice développée 53
II.1 Le substrat 54
II.2 L'étape lithographique 56
II.3 La gravure du chrome et de la silice 60
II.4 Caractérisation du procédé de fabrication complet 70
Conclusion 72

Chapitre 3 Performances lithographiques 73

Introduction 73
I Les propriétés des résines UV-NIL 74
I.1 Propriétés 74
I.2 Principe réactionnel de la photo-polymérisation 75
I.3 Les résines UV-NIL commerciales 77
I.4 Les résines UV-NIL développées au laboratoire 77
II Caractérisations physico-chimiques des matériaux 79
II.1 Mesure de la viscosité 79
II.2 L'épaisseur des films de résine 79
II.3 La photo-sensibilité de la résine 80
II.4 Les interactions avec la couche anti adhésive 82
II.5 La contraction du film de résine induite par l'exposition 84
II.6 Conclusion 87
III Caractérisation de l'homogénéité du pressage 88
III.1 Problématique 88

III.2 Etude du pressage de géométries simples 90
III.3 Etude du pressage de motifs 96
III.4 Influence de la viscosité de la résine 104
III.5 Conditions expérimentales pour obtenir h_r uniforme 106
Conclusion 107

Chapitre 4 Intégration de l'UV-NIL : gravure de la résine photo-polymérisée 109

I Introduction 110
I.1 Problématique 110
I.2 Mode opératoire 112
II Protocole expérimental 113
II.1 Préparation des échantillons 113
II.2 Outil de gravure 113
II.3 La spectroscopie de photo-électrons X 114
III Analyse physico-chimique de la résine avant gravure 115
III.1 Analyse AFM 115
III.2 Analyse XPS 116
III.3 Analyse FTIR 118
III.4 Conclusion 119
IV Impact de la chimie du plasma sur les propriétés physico-chimiques de la résine . 120
IV.1 Comportement des systèmes modèles exposés aux plasmas d'oxygène, argon et fluorés 120
IV.2 Plasma d'oxygène 124
IV.3 Plasma d'argon 127
IV.4 Plasmas fluorés 131
IV.5 Conclusion des modifications engendrées par les différents plasmas 133
IV.6 Cinétiques de gravure 134
V Utilisation du procédé d'HBr-Cure pour l'UV-NIL 135
V.1 Le procédé d'HBr-Cure 135
V.2 Impact d'un procédé de HBr-Cure sur les résines UV-NIL 136
V.3 Impact sur les plasmas suivants 140
V.4 Conclusion sur le traitement HBr-Cure 142

VI Transfert de motifs 142
Conclusion 145

Conclusion générale **147**

Chapitre A Report des moules fins sur des supports épais **151**

Chapitre B La fabrication des moules par la filière alternative **155**

Chapitre C Modèle préliminaire d'écoulement de pressage axisymétrique **159**

I Modèle rhéologique 159
I.1 Mise en place géométrique 159
I.2 Prise en compte des conditions expérimentales 161
II Modèle mécanique du comportement du substrat 162
III Interaction substrat/résine 162

Bibliographie **163**

Introduction générale

Durant les dernières décennies, la réduction incessante des dimensions caractéristiques des circuits intégrés a permis à l'industrie microélectronique de connaître un formidable essor technologique et une réelle réussite économique qui, progressivement, ont transformé nos modes de vie et de production vers le "tout numérique".

En effet, la miniaturisation des composants élémentaires, tels que les transistors, a permis d'accroître considérablement la densité d'intégration des circuits fonctionnels mais aussi leurs performances en terme de rapidité et de complexité. C'est ainsi que des microprocesseurs incorporés de nos jours dans les produits électroniques grand public ont des capacités de calcul de plus en plus élevées, avec une faible consommation compatible avec les microsources d'énergie (batterie) et une capacité à communiquer avec divers périphériques et accessoires (image, son, vidéo) qui ont littéralement envahi notre quotidien. Par ailleurs, les techniques de l'information et de la communication ne sont plus le seul champ d'applications des circuits intégrés et le silicium n'est plus le seul support d'intégration. Nous assistons en effet, depuis une quinzaine d'années, à de nombreuses avancées technologiques dans le domaine des biotechnologies (laboratoire sur puce), de la photonique (nouvelles sources optiques), de l'énergie solaire, de l'industrie automobile, etc.

Si la capacité de réduire constamment les dimensions caractéristiques des dispositifs intégrés n'est pas la seule clef de cette réussite (de très gros challenges résident en effet au niveau de la dissipation thermique et de la mise en place d'architectures complexes), il est largement admis que le développement de techniques de miniaturisation collectives (lithographie) a été l'une des pierres angulaires des progrès technologiques réalisés depuis 30 ans. Dans ce contexte de réduction des dimensions et d'augmentation de la densité d'intégration des composants électroniques, des techniques de lithographie de nouvelle génération (ou NGL) sont constamment à l'étude. Parmi ces techniques de lithographie alternative, les techniques de lithographie basées sur la nanoimpression, sont considérées, depuis quelques années, comme une NGL pour le nœud technologique de 32 nm. Elles présentent un fort potentiel industriel grâce notamment à leur simplicité (apparente ?) de mise en œuvre et au faible coût présumé des équipements de lithographie associés.

Le principe de la lithographie par nanoimpression consiste à répliquer des motifs tridimensionnels sur un moule, par pressage de ce moule dans la résine, qui en remplit ses cavités. Plusieurs variantes de cette technique ont été proposées, parmi lesquelles réside la nanoimpression assistée par UV ou UV-NIL. Cette thèse est une contribution au développement des connaissances, des procédés et autres briques technologiques de base qui doivent être maîtrisés avant d'envisager l'utilisation étendue de l'UV-NIL comme un outil lithographique performant et économiquement viable. Le soutien accordé par ST Microelectronics (dans le cadre d'une convention CIFRE tripartite avec le CNRS/LTM et le CEA-LETI), témoigne, certes, de l'intérêt porté par ce partenaire industriel à étudier les différentes solutions technologiques potentielles en nanolithographie, mais

aussi de la nécessité de combiner les efforts en recherche appliquée et technologique pour une évaluation fiable et significative de cette lithographie alternative.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes appliqués à développer des matériaux et des procédés technologiques relatifs à cette lithographie en utilisant des films de résine étalés par centrifugation. Cette méthode de dépôt de résine étant largement utilisée en microélectronique silicium conventionnelle, elle a été retenue dans le cadre de cette thèse (par opposition à d'autres modes de dispense de résine, i.e. par gouttes). Cette méthode, si elle conduit aux résultats espérés, est ainsi proche des standards microélectroniques.

Dans ce manuscrit, nous nous focaliserons sur l'objectif final visé, à savoir, des applications futures en microélectronique silicium.

Dans le **chapitre 1**, nous allons passer en revue les différentes techniques de nanolithographie, actuelles et/ou alternatives, en les plaçant dans le contexte de la feuille de route de la microélectronique. Dans un deuxième temps, nous nous attarderons sur le procédé de nanoimpression assistée par UV pour en décrire le principe, en détailler les avantages potentiels et les limitations. Nous présenterons aussi, à la fin de ce chapitre, le cadre technologique de cette étude et les principaux outils de pressage utilisés au cours de cette thèse.

Nous consacrerons le **chapitre 2** à la description de la fabrication des moules pour la nanoimpression assistée par UV. En effet, l'activité débutant au laboratoire avec cette thèse, aucun procédé de fabrication de moule en matériau transparent pour l'UV-NIL n'avait été conduite auparavant. Nous avons donc développé, à l'aide des outils et compétences disponibles dans l'environnement technologique du LTM et du CEA-LETI, les procédés de lithographie électronique et de gravure sèche par plasma qui nous ont permis d'atteindre des motifs de résolution nanométrique dans des substrats transparents en silice fondue. Nous décrirons dans ce chapitre l'optimisation de ces procédés et nous donnerons et discuterons les performances atteintes. Nous exposerons également d'autres techniques alternatives envisagées pour la fabrication de ces moules en soulignant les avantages et les limitations.

Dans le **chapitre 3**, nous nous focaliserons sur l'étape de pressage. Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux résines dédiées à la lithographie par UV-NIL. Nous décrirons d'abord leurs performances requises en terme de sensibilité, viscosité et stabilité thermique et mécanique afin de pouvoir réaliser la réplication de moules dans ces résines. Puis, nous passerons en revue les diverses analyses physiques, chimiques et rhéologiques conduites pour caractériser en détails ces matériaux. Dans un troisième temps, nous nous consacrerons à l'analyse des performances lithographiques obtenues avec les outils de pressage disponibles. Nous mettrons l'accent sur l'impact des paramètres de pressage et des propriétés des résines sur la variation de l'épaisseur résiduelle de résine dont l'uniformité, à grande échelle, reste la condition sine qua non pour que la lithographie par nanoimpression assistée UV soit adoptée en industrie de la microélectronique.

Dans le **chapitre 4**, nous étudierons la gravure de la résine UV-NIL. Cette étape technologique est nécessaire en nanoimpression après l'étape lithographique afin de retirer la couche de résine résiduelle puis de transférer les motifs de résine dans la couche sous-jacente. Nous nous concentrerons sur l'étude des modifications physico-chimiques de la surface de la résine induites par les différents plasmas sélectionnés, et sur l'évaluation des cinétiques de gravure. A partir de ces analyses, nous déduirons les sites d'attaque préférentiels de la résine, ce qui nous permettra d'optimiser les matériaux UV-NIL développés afin d'accroître leur résistance à la gravure.

Une conclusion générale résumant les principaux résultats et les perspectives futures de ce travail clôturera ce manuscrit.

Chapitre 1

La lithographie et la nanoimpression assistée par UV : Généralités

Introduction

La nanoimpression assistée par UV (ou UV-NIL) étant considérée comme une solution possible pour réaliser l'étape lithographique dans la fabrication des circuits intégrés du futur, nous allons dans ce chapitre décrire le contexte de l'industrie de la microélectronique et de la lithographie en microélectronique. Nous allons ainsi détailler la technique de lithographie actuelle, ses limitations, ainsi que les diverses techniques de lithographie émergentes.

Dans un deuxième temps, nous détaillerons le procédé de nanoimpression assistée par UV, nous en décrirons le principe, les avantages potentiels et les limitations. Nous présenterons aussi, à la fin de ce chapitre, le cadre technologique de cette étude ainsi que les principaux outils de pressage utilisés au cours de cette thèse, et leurs limitations.

I La microélectronique et ses enjeux

L'industrie de la microélectronique connaît une croissance exponentielle car les puces électroniques sont de plus en plus répandues dans notre vie courante : l'ordinateur personnel, le téléphone portable, l'appareil photo, l'automobile, etc. La généralisation de ces produits ainsi que la création constante de nouveaux produits grand public utilisant des puces électroniques sont liées à l'augmentation de leurs performances (capacité de stockage pour les mémoires, rapidité des temps de calcul pour les microprocesseurs) et à la diminution des coûts de production.

L'industrie de la microélectronique repose sur la fabrication de circuits intégrés [1], dont l'élément de base est le transistor (composant inventé en 1948 par Bardeen et Brattain, des laboratoires Bell [2]). A partir des années 1970, la maîtrise des procédés technologiques a permis d'introduire les transistors MOS (Metal Oxide Semiconductor) dans les circuits intégrés. Des transistors MOS de conduction différente sont alors combinés pour réaliser des fonctions logiques : c'est la technologie CMOS (Complementary MOS). Grâce à l'amélioration constante de la maîtrise des matériaux et au développement de nouveaux procédés de fabrication, la technologie CMOS reste très compétitive par rapport aux autres technologies (bipolaires, ...). En effet, c'est encore de nos jours la technologie largement prédominante en microélectronique. De plus, le nombre de transistors par puce ne cesse d'augmenter : en 2007, le nombre de transistors intégrés dans le microprocesseur Dual Core Itanium2 d'Intel dépasse le milliard [3].

Les transistors MOS sont dans un premier temps fabriqués simultanément à la surface des plaquettes de silicium, aussi appelées substrats. Les étapes technologiques nécessaires à la fabrication des transistors sont regroupées sous la terminologie "front-end". Elles incluent l'isolation entre les transistors (afin d'éviter des connexions électriques parasites entre eux par le substrat), la fabrication du drain, de la source et de la grille. Les transistors sont ensuite reliés entre eux par des interconnexions. La fabrication des interconnexions est communément appelée le "back-end". Ces interconnexions sont des lignes conductrices métalliques séparées par des matériaux isolants. Les processeurs de dernière génération sont constitués de sept niveaux d'inteconnexions. Un schéma ainsi qu'une photo de coupe de circuit intégré sont présentés Figure 1.1.

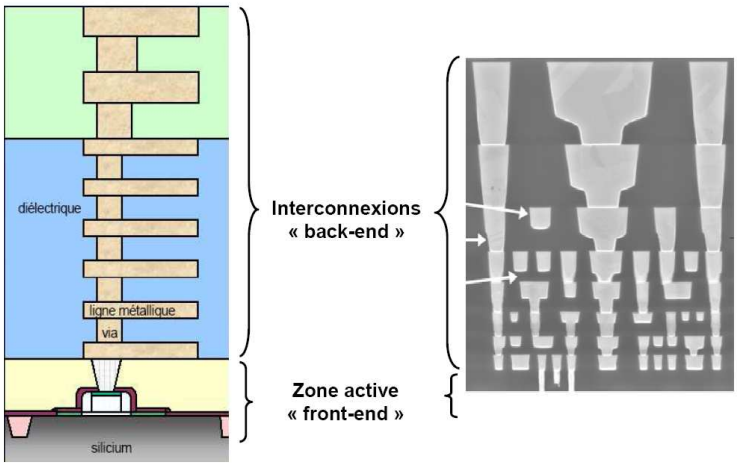


FIG. 1.1 – *Schéma et photo de coupe d'un circuit intégré obtenue par microscopie électronique à balayage.*

Pour fabriquer de tels types de circuits intégrés à partir d'un substrat de silicium, seulement cinq étapes élémentaires sont utilisées, mais ces étapes sont successivement répétées un très grand nombre de fois (plus d'une centaine de fois) sur chaque plaquette jusqu'à l'obtention du dispositif électronique. Les cinq étapes élémentaires sont : le dépôt, le traitement thermique, la lithographie, la gravure et l'implantation.

- Le dépôt est l'étape technologique qui permet de déposer un matériau (un métal, un semi-conducteur ou un oxyde) à la surface du substrat par réaction chimique. Ce matériau est déposé en film d'épaisseur uniforme sur toute la plaquette.
- Le traitement thermique est un recuit des substrats pratiqué à très haute température (entre 800 et 1300 ° C, soit 1073 et 1573 K). Un exemple de traitement thermique est l'oxydation, qui consiste à faire croître de l'oxyde de silicium en surface de la plaquette, de manière lente et contrôlée, sous atmosphère oxydante.
- La lithographie permet de délimiter des zones à la surface de la plaquette en créant un masque de résine sélectivement. Les zones découvertes sont alors traitées différemment du reste de la surface lors d'une opération ultérieure (gravure, dopage, etc.).
- La gravure est l'étape technologique qui élimine une couche présente en surface de la plaquette dans les zones non protégées par un masque.
- L'implantation ionique permet d'introduire des atomes extrinsèques, appelés dopants, dans le cristal de silicium pour en modifier les caractéristiques de conduction électrique.

Un exemple de combinaison de ces étapes technologiques est schématisé Figure 1.2 avec la fabrication de la grille d'un transistor MOS.

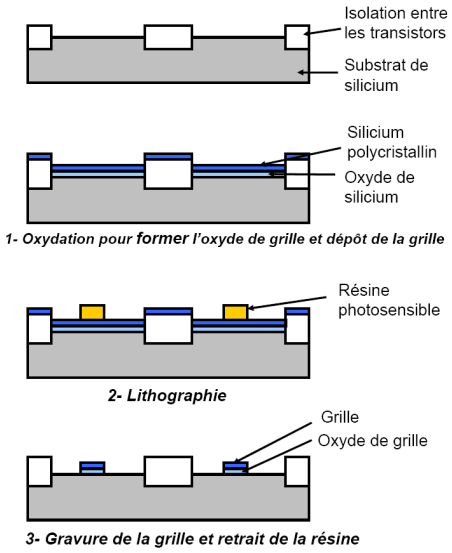


FIG. 1.2 – *Schéma de principe de fabrication des grilles de transistor MOS : (1) croissance de l'oxyde de grille par traitement thermique et dépôt de la grille (généralement en polysilicium), (2) photolithographie, (3) gravure de la grille.*

Dès 1965, Gordon Moore remarqua que le nombre de transistors par puce doublait chaque année et prédit alors que la densité d'intégration des transistors devrait poursuivre cette tendance [4]. En 1975, il réévalua le rythme d'intégration à un doublement du nombre de transistors par puce en 18 mois [5]. Cette prédiction, connue aujourd'hui sous le nom de "loi de Moore", s'est avérée vraie pendant très longtemps. De nous jours, les dimensions caractéristiques visées (sub-45 nm), exigent une maîtrise accrue de l'ensemble des procédés technologiques et des matériaux impliqués dans la fabrication des circuits intégrés. Parmi ces étapes, la lithographie et le gravure sont, au premier ordre, les points les plus critiques. L'évolution des performances des circuits intégrés ainsi que les solutions technologiques utilisées pour chaque nouvelle génération de circuits intégrés, aussi appelée "nœud technologique", sont maintenant fixées par une feuille de route publiée par l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) [6].

II La lithographie en microélectronique

L'industrie microélectronique impose une réduction constante des dimensions des motifs afin d'augmenter les performances des circuits intégrés, leur densité d'intégration, et de réduire leur coût de fabrication. La lithographie étant l'étape qui définit la dimension des motifs à fabriquer, c'est aussi elle qui régit la réduction des dimensions ainsi que l'augmentation de la densité d'intégration des composants sur une puce.

Ainsi, la lithographie a permis de réduire la dimension des grilles des transistors de quelques microns à des dimensions submicroniques puis sub-100 nm, en utilisant des systèmes optiques d'exposition fonctionnant avec des longueurs d'onde (λ) de 436 nm puis 365 nm, 248 nm et 193 nm. A l'heure actuelle, les motifs de plus petites dimensions (aussi appelés Dimensions Critiques ou Critical Dimensions : CD) fabriqués en production sont des grilles de transistor de 65 nm. Ils sont fabriqués par lithographie optique par projection DUV ("Deep Ultra-Violet"), fonctionnant à $\lambda = 193$ nm. Cependant, comme nous le verrons au paragraphe II.2, ces techniques de lithographie ne peuvent pas permettre la réalisation des nœuds technologiques futurs. C'est pourquoi, à l'heure actuelle, de nouveaux systèmes lithographiques sont en développement pour que les nœuds technologiques 45 nm, 32 nm puis 22 nm puissent être produits. La mise au point de ces nouvelles technologies complexes, appelées "lithographies émergentes", doit suivre un calendrier strict. C'est le rôle de la feuille de route de l'ITRS. La Figure 1.3 représente un extrait de la feuille de route de 2006 pour la lithographie. Sur cette feuille de route, nous retrouvons les différents nœuds technologiques à produire, ainsi que les largeurs des grilles de transistors correspondantes (largeur du motif réellement fabriqué), en fonction du temps. A chaque nœud technologique est associée la technique de lithographie qui est le candidat le plus probable pour la réalisation des circuits intégrés. Il apparaît sur cette figure que la nanoimpression est une des solutions envisagées pour le nœud technologique de 32 nm, prévu en production pour 2013.

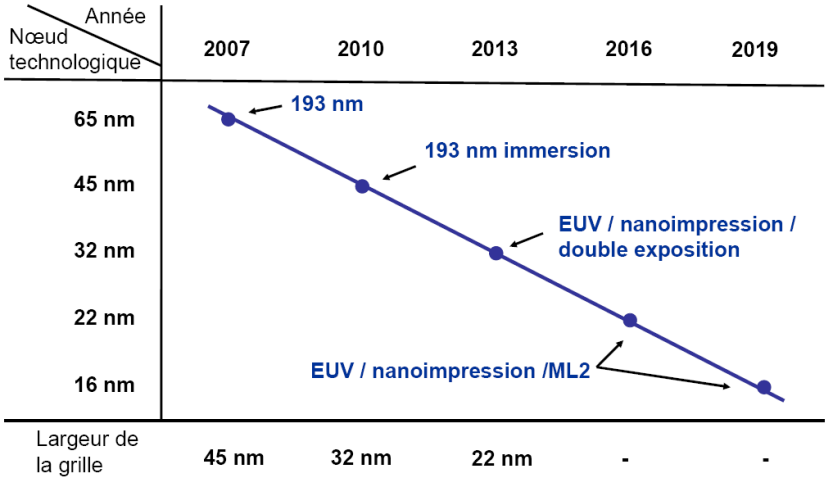


FIG. 1.3 – *Extrait de la feuille de route de l'ITRS de 2006 pour la lithographie.*

Nous allons voir dans cette partie le principe de la lithographie optique par projection ainsi que ses limitations avant de décrire les différentes techniques de lithographie émergentes énoncées sur la Figure 1.3.

II.1 La lithographie optique par projection

II.1.1 Le principe

La technique de lithographie la plus utilisée actuellement en microélectronique est la lithographie optique par projection, fonctionnant avec des longueurs d'onde d'exposition de 248 ou 193 nm. Le principe de cette technique est schématisé sur la Figure 1.4.

En lithographie optique, un film de résine, déposé en surface d'un substrat de silicium, est exposé par un flux de photons à travers un masque. Ce film de résine est donc exposé de manière sélective. Dans les zones exposées, les photons réagissent avec la résine et modifient ses propriétés de solubilité. Les motifs sont ensuite révélés dans du développeur (typiquement une solution aqueuse basique) : les zones de la résine qui sont peu solubles subsistent à la surface du substrat, le reste de la résine étant solubilisé dans le développeur. Il existe deux catégories de résine : les résines à tonalité positive et les résines à tonalité négative. Pour les résines à tonalité positive, la zone exposée est retirée lors du développement, alors que pour les résines à tonalité négative, la partie exposée devient insoluble dans le développeur, comme le montre le schéma de la Figure 1.4.

Des motifs de résine de bonne qualité (dimensions respectées, faible rugosité de bord, ...) sont obtenus grâce à l'utilisation, à la fois d'un outil d'exposition performant, et d'une résine de bonne qualité.

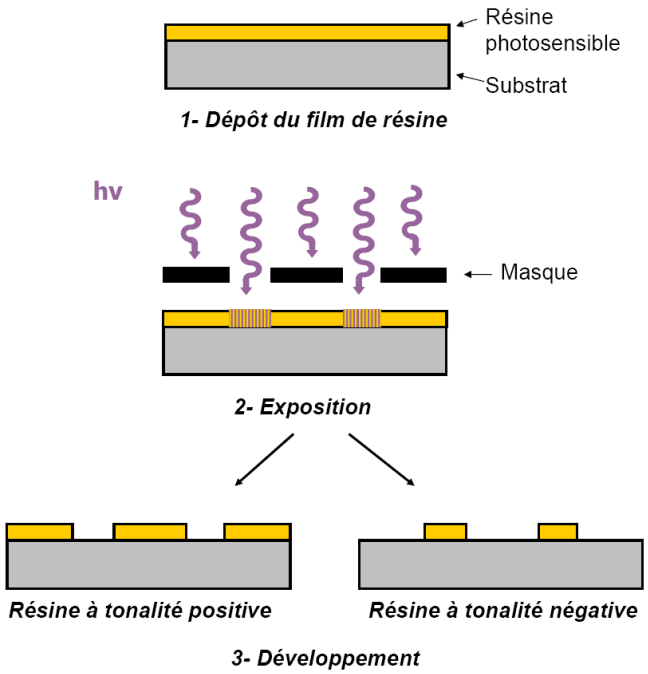


FIG. 1.4 – *Principe général du procédé de lithographie optique, avec une résine à tonalité positive ou négative.*

II.1.2 L'outil d'exposition

En lithographie optique par projection, le masque se trouve à plusieurs centimètres du substrat, ce qui évite une dégradation trop rapide du masque, liée au contact avec la résine. La Figure 1.5 présente le schéma d'un outil de lithographie optique par projection. Le système d'illumination est constitué d'une source et d'un condenseur. La source lumineuse émet un rayonnement contrôlé en intensité à une longueur d'onde spécifique. Ce rayonnement traverse ensuite un condenseur, dont le rôle est de collecter, filtrer et focaliser le rayonnement issu de la source. Le faisceau lumineux passe ensuite à travers le masque où les motifs à répliquer sont reproduits à l'échelle 4X ou 5X. Les rayonnements incidents sont alors diffractés au niveau du masque. Enfin, un système de lentilles de projection situé entre le masque et la surface du substrat réduit la dimension des motifs et focalise les rayonnements sur le substrat. Les motifs sont obtenus sur toute la surface de la plaquette par photo-répétition, les différents champs recouvrant la plaquette étant successivement exposés. L'outil d'exposition est alors couramment appelé un photo-répéteur.

II.1.3 Les résines de lithographie optique

Les résines de lithographie optique sont généralement composées d'une matrice polymère, d'un composé photosensible et de divers additifs, dilués dans un solvant. La matrice polymère est le squelette de la résine. Le composé photosensible réagit spécifiquement à la longueur d'onde d'exposition. Une fois activé par l'exposition, il réagit avec la matrice polymère dans les zones exposées pour modifier sa solubilité dans le développeur. Les divers additifs, présents en très faible quantité (quelques pourcents de la masse solide), permettent d'améliorer les propriétés du

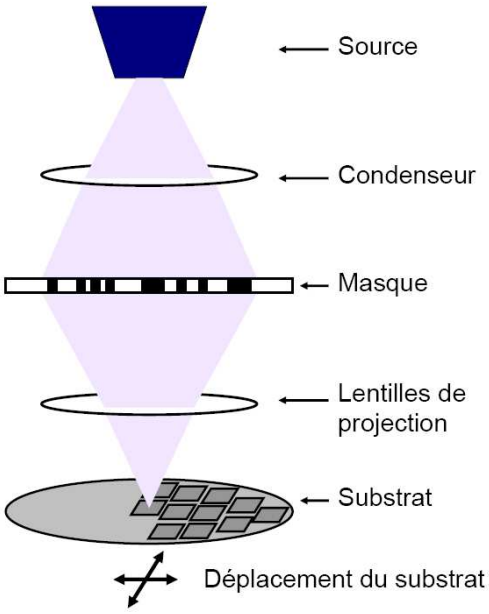


FIG. 1.5 – *Schéma d'un outil de lithographie optique par projection.*

film de résine (son adhérence au substrat, ses propriétés optique ou filmogène). Enfin, le solvant permet un étalement du film avec une épaisseur fine (inférieure à 500 nm) et uniforme sur tout le substrat. Il est éliminé par évaporation lors des étapes de centrifugation et de recuit.

Les résines développées pour chaque nouvelle génération lithographique doivent posséder un certain nombre de propriétés, telles que :

- Un fort pouvoir résolvant et une diffusion contrôlée du composé photosensible activé afin d'obtenir des motifs de très petite dimension,
- Une photo-sensibilité élevée permettant de travailler avec des temps d'exposition les plus courts possibles pour augmenter la productivité,
- Une transparence aux longueurs d'onde de travail la plus élevée possible afin de garantir une homogénéité de la dose d'exposition dans toute l'épaisseur du film de résine,
- Une valeur de contraste la plus élevée possible [7]. Une valeur de contraste élevée traduit un comportement de seuil de la résine à l'exposition : les zones de résine faiblement exposées (en dessous du seuil) se comportent comme des zones non exposées, et compensent la faible exposition provoquée par des ordres de diffraction élevés, difficilement collectés par les lentilles. Au dessus de la dose de seuil, la réaction chimique doit débuter rapidement afin que les temps d'exposition soient les plus courts possibles.
- Une rugosité de bord de ligne la plus faible possible afin de minimiser les dégradations des performances des composants fabriqués,
- Une forte adhérence au substrat pour éviter un décollement des motifs,
- De bonnes propriétés de résistance à la gravure après exposition afin de faciliter l'étape de transfert des motifs et de conserver la forme et la dimension des motifs.

La lithographie optique par projection fonctionnant avec des longueurs d'onde d'exposition de 248 et 193 nm permet actuellement de fabriquer des motifs de manière contrôlée pour le nœud technologique 65 nm, c'est à dire des largeurs de grille de 45 nm. La lithographie devant suivre

la réduction constante des dimensions des motifs imposée par l'industrie microélectronique, de nouvelles solutions doivent être développées pour les nœuds technologiques futurs, et ce à partir du nœud 45 nm. Nous allons voir dans le paragraphe suivant quelles stratégies peuvent être utilisées pour diminuer les dimensions des motifs.

II.2 Les limitations de la lithographie optique par projection

Pour que la lithographie puisse suivre la feuille de route imposée par l'industrie de la microélectronique, il est nécessaire de diminuer en permanence la dimension des motifs sur les masques, d'améliorer les systèmes optiques pour qu'ils soient capables de les projeter, et d'améliorer la résolution des résines. La résolution d'un système optique est la plus petite dimension qu'il peut résoudre : pour des dimensions supérieures à la résolution, deux points distincts sur le masque seront distincts après diffraction de l'image aérienne dans la résine, alors que pour des dimensions inférieures à la résolution, deux points distincts sur le masque seront confondus dans la résine. L'amélioration de la résolution équivaut alors à résoudre des lignes de plus en plus petites.

En lithographie optique, la résolution dépend de nombreux paramètres du système optique et de la résine. Elle est décrite par l'équation de Rayleigh (relation 1.1) [7] :

$$R \;=\; k_1 \;\times\; \frac{\lambda}{NA} \tag{1.1}$$

Où R est la résolution, k_1 une constante déterminée par les paramètres des éléments optiques utilisés, le type de masque et la résine, λ la longueur d'onde d'exposition et NA l'ouverture numérique de l'optique de projection (paramètre dépendant de l'indice optique du milieu et de l'angle maximum de collection des faisceaux diffractés, i.e. du diamètre de la lentille de projection).

Au vu de l'équation 1.1, les diverses solutions permettant d'améliorer la résolution (diminuer R) sont la diminution du facteur k_1, la diminution de la longueur d'onde d'exposition et/ou l'augmentation de l'ouverture numérique [8] :

- La diminution de la longueur d'onde était la solution la moins coûteuse et la plus facile à mettre en œuvre. C'est pour cela que c'est la solution adoptée jusqu'à présent (nous sommes passés de la gamme 435-365 nm à 248 nm puis à 193 nm).

- L'augmentation de l'ouverture numérique s'est faite par le développement de lentilles de projection de plus en plus performantes, dont le diamètre est de plus en plus grand. L'augmentation de ce paramètre induit donc des systèmes de plus en plus onéreux.

- Enfin, la diminution du facteur k_1 a été assurée par l'utilisation de résines plus résolvantes, par l'amélioration des paramètres d'imagerie (type d'illumination) et par l'amélioration des masques (dont le dessin comprend des corrections réalisées par calcul numérique).

Pour atteindre les nœuds technologiques futurs, des techniques de lithographie émergentes sont à l'étude telles que la lithographie à immersion, la lithographie extrême ultra violet, la lithographie sans masque, ainsi que la nanoimpression. Dans le paragraphe suivant, nous présenterons les principales caractéristiques de chacune de ces techniques.

II.3 Les lithographies émergentes

Dans cette partie, nous allons brièvement décrire le principe ainsi que les avantages et limitations associées aux différentes techniques de lithographie émergentes. Nous allons voir que chaque technique a pour objectif l'amélioration de la résolution pour les nœuds technologiques futurs par une approche différente.

D'une manière générale, pour toutes les techniques de lithographie émergentes, de nouvelles formulations de résines doivent être développées parallèlement à l'optimisation des outils d'exposition. Ces développements sont nécessaires pour répondre aux nouvelles contraintes induites par chacune de ces techniques et satisfaire les objectifs de résolution, de rugosité des flancs et de sensiblité requis par l'ITRS. Nous présenterons dans ce paragraphe les principales techniques lithographiques envisagées pour le nœud technologique 32 nm.

II.3.1 La lithographie à immersion

Le principe de la lithographie à immersion consiste à introduire un fluide d'indice optique supérieur à celui de l'air entre les lentilles de projection et la plaquette afin d'augmenter l'ouverture numérique du système [9]. Le liquide utilisé pour les premières générations de lithographie par immersion est l'eau (indice optique 1.44 à λ=193 nm). Ce liquide sera ensuite remplacé par des fluides à fort indice optique dans les générations ultérieures (indice optique supérieur à 1.6 puis 1.8 à λ=193 nm). Cette technique est actuellement développée avec des photo-répéteurs fonctionnant à 193 nm. Elle ne nécessite donc pas le développement de nouvelles sources d'exposition, mais un développement des équipements est nécessaire pour intégrer la dispense et le retrait du fluide d'immersion.

La lithographie à 193 nm à immersion est la prochaine technique de lithographie à entrer en production pour le nœud technologique 45 nm d'ici à 2009 [10]. Mais pour les nœuds technologiques futurs, les points critiques résident dans le développement des fluides à fort indice et des résines résolvantes et adaptées au nouveau fluide [11].

II.3.2 La lithographie double exposition

Le but de la lithographie par double exposition est d'augmenter la densité d'intégration en diminuant la densité des motifs à réaliser en une étape lithographique, et en procédant à une double exposition. L'étape de lithographie unique est alors remplacée par une succession de deux étapes lithographiques [12]. Plusieurs variantes de ce procédé ont été proposées [13, 14], mais l'idée générale consiste à obtenir le motif final grâce à une double exposition. Cette technologie est envisagée pour le nœud technologique 32 nm avec des photo-répéteurs DUV fonctionnant à λ=193 nm. L'augmentation du nombre d'étapes technologiques est alors compensée par l'absence d'investissement dans de nouveaux systèmes d'exposition. Les points critique de cette technologie restent cependant son rendement global, puisque le nombre d'étapes technologiques est doublé. Par ailleurs, l'alignement entre les différents niveaux lithographiques dans un même film de résine est lui aussi délicat. Enfin, de nouvelles résines résolvantes doivent être développées.

II.3.3 La lithographie extrême ultra-violet

La lithographie extrême ultra-violet (ou EUV) est une technique de lithographie optique par projection qui fonctionne avec une source émettant à une longueur d'onde de 13.4 nm [15]. A cette longueur d'onde, tous les matériaux utilisés habituellement dans la réalisation de photo-répéteurs comme le quartz sont absorbants. Le système optique ne fonctionne donc plus en transmission, mais en réflexion. Le système optique et les masques sont alors composés de miroirs de Bragg conçus pour maximiser la réflectivité à la longueur d'onde de travail. Enfin, un vide poussé (de l'odre de 10^{-8} bars $\approx 10^{-3}$ Pa) doit être réalisé tout le long du parcours des rayons afin d'éviter l'absorption par l'air.

Ce procédé est considéré comme un bon candidat pour les nœuds technologiques futurs (et principalement pour le nœud 22 nm) puisqu'avec une telle longueur d'onde, des motifs de très petite dimension peuvent être résolus. Il reste cependant un certain nombre de points techniques à développer : les sources EUV ne sont pas suffisamment puissantes pour atteindre les critères de productivité établis par l'ITRS ; les résines actuelles sont peu sensibles, présentent une rugosité de bord encore trop importante, et ne sont pas assez résolvantes [16]. D'autre part, l'introduction de défauts au cours de la fabrication des masques n'est pas encore contrôlée [17]. Par ailleurs, le point critique de cette technologie est le coût des outils d'exposition et des masques.

II.3.4 La lithographie électronique

La lithographie électronique est une technique de lithographie sans masque (ou Mask Less Lithography : ML2) fonctionnant avec un faisceau d'électrons [18]. Les motifs sont directement dessinés à l'aide de ce faisceau qui balaye le film de résine déposé sur le substrat. Cette lithographie est donc une technique lente, à rendement faible, mais qui présente une grande flexibilité par rapport à la géométrie des motifs exposés. D'autre part, cette technique permet d'obtenir des motifs de très grande résolution, égale au diamètre du faisceau électronique (qui peut atteindre quelques nanomètres).

Actuellement, cette technique est principalement utilisée pour des applications de recherche et développement, et très peu en production, à l'exception de la réalisation de puces très spécialisées, fabriquées en petites séries, où l'achat de masques optiques ne devient pas rentable. Mais des techniques de lithographie électronique fonctionnant avec de nombreux faisceaux en parallèle (appelées "lithographie électronique à multi-faisceaux") sont à l'étude, et devraient ainsi améliorer le débit de la lithographie électronique standard sans perdre ses avantages en résolution [19].

II.3.5 La nanoimpression

Contrairement à ces techniques de lithographie qui reproduisent les motifs du masque dans la résine par contraste chimique, la nanoimpression est une technique de lithographie émergente qui produit des motifs dans la résine par contraste topographique. En effet, le masque est remplacé par un moule, présentant des motifs tridimensionnels sur sa face active (face en contact avec la résine). Ce moule est pressé dans la résine qui remplit alors ses cavités. Plusieurs variantes de cette technique ont été proposées [20]. Parmi elles, nous ne citerons que la nanoimpression thermique et la nanoimpression assistée par UV ou UV-NIL (Ultra-Violet curing NanoImprint

Lithography). Ces deux techniques sont décrites plus en détail dans la section suivante.

La résolution en nanoimpression n'est plus limitée par des phénomènes de diffraction des rayonnements UV, mais elle est limitée par la résolution des motifs présents sur le moule. Elle peut donc potentiellement reproduire des motifs de dimensions inférieures à la dizaine de nanomètres [21]. De plus, les techniques émergentes présentées précédemment nécessitent le développement d'outils lithographiques très onéreux, avec des systèmes optiques complexes. Par rapport à ces solutions, la nanoimpression paraît alors très attractive puisque les coûts des outils d'exposition sont réduits. Cette technique est alors considérée par l'ITRS [6] comme un candidat possible pour l'étape lithographique utilisée pour le nœud technologique 32 nm pour 2013. Néanmoins, de nombreux points techniques sont encore à résoudre pour rendre cette technologie viable.

III La nanoimpression assistée par UV : UV-NIL

La nanoimpression assistée par UV est une technique dérivée de la nanoimpression dite "thermique". C'est pourquoi nous allons dans un premier temps décrire la nanoimpression thermique, ses avantages et ses limitations afin de comprendre l'avènement de l'UV-NIL. Puis, nous décrirons le principe de l'UV-NIL, les avantages ainsi que les challenges de l'UV-NIL pour la microélectronique, puis nous évaluerons les applications visées avec cette technologie.

III.1 Contexte

La nanoimpression thermique a été proposée comme technique de fabrication de nanostructures par Chou *et al.* [21] en 1995. Le principe de cette technique est schématisé Figure 1.6.

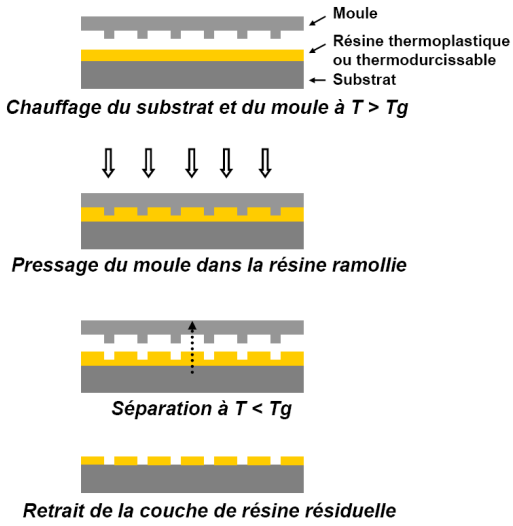


FIG. 1.6 – *Principe général du procédé de lithographie par nanoimpression thermique.*

Le moule présente des structures gravées sur une de ses faces et le substrat est recouvert d'un film de polymère thermoplastique ou thermodurcissable. Le moule et le substrat sont chauffés à une température supérieure à la température de transition vitreuse (T_g : glass transition temperature) du polymère afin de transformer ce dernier à l'état liquide. Le moule est ensuite pressé dans le film de polymère, qui en remplit les cavités. Enfin, le moule et le substrat sont refroidis à une température inférieure à la température de transition vitreuse puis séparés. La couche de résine résiduelle en fond des motifs est alors retirée, par exemple par gravure plasma.

Cette technique présente l'avantage de pouvoir reproduire des motifs de très petites dimensions. En effet, Chou *et al.* [22] démontrent en 1997 la reproduction fidèle de piliers de 10 nm de diamètre en combinant nanoimpression thermique et lift-off. Cette technique paraît donc très intéressante pour l'industrie de la microélectronique qui vise de très petites dimensions. Cependant, plusieurs points critiques ne permettent pas à cette technologie d'être utilisée en microélectronique :

- En nanoimpression thermique, les pressions appliquées sont grandes (environ 10 à 100 bars = 10^6-10^7 Pa), ce qui empêche l'utilisation de matériaux sous-jacents fragiles (du type III-V).
- De plus, les temps de cycle sont a priori très longs comparés à la lithographie optique, notamment à cause des rampes de température.
- Enfin, en nanoimpression thermique, les moules sont en silicium car le moule et le substrat se dilatent sous l'effet de la température. Les coefficients de dilatation étant propres à chaque matériau, il se peut que les dimensions du moule ne soient pas respectées si le moule et le substrat sont constitués de matériaux différents. Cependant, comme le silicium est opaque à la lumière visible, il est impossible de mettre en place des procédures d'alignement entre le moule et le substrat, permettant d'atteindre des alignements inférieurs à 100 nm, et compatibles avec la lithographie optique.

L'UV-NIL permet de pallier certains de ces problèmes, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

III.2 Principe de l'UV-NIL

L'UV-NIL est proposé à la communauté scientifique pour la première fois en 1996 par une équipe de recherche de Philips [23]. Ils appellent cette technique la "Mold-assisted nanolithography". Cette technique est ensuite plus largement étudiée par les laboratoires de Motorola et l'Université du Texas à Austin [24], puis de nombreux groupes de recherche dans le monde s'interessent à cette technologie [25, 26, 27, 28, 29], et lui attribuent des noms variés tels que S-FIL (Step and Flash Imprint Lithography), UV-NIL (Ultra-Violet curing NanoImprint Lithography)...

Le principe de l'UV-NIL est schématisé Figure 1.7. En UV-NIL, le moule est transparent et la résine est photosensible et très fluide à la température ambiante. Le moule et la résine sont mis en contact avec une faible pression. Du fait de sa fluidité, la résine remplit les cavités du moule, même lorsque une faible pression est appliquée en face arrière du moule. La résine est ensuite exposée à un rayonnement UV à travers le moule, ce qui entraîne sa photo-polymérisation. Le moule et le substrat peuvent enfin être séparés, et la couche de résine résiduelle en fond des motifs est retirée grâce à une étape de gravure plasma.

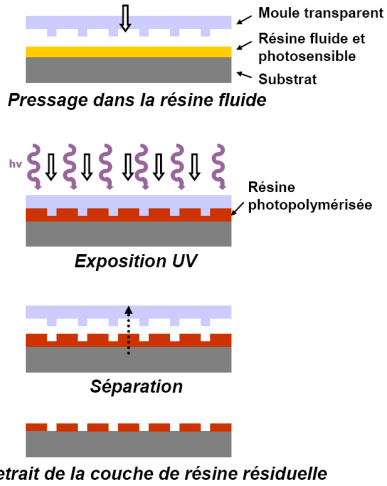


FIG. 1.7 – *Principe général du procédé de lithographie par nanoimpression assistée par UV ou UV-NIL.*

Plusieurs variantes de cette technique ont été développées et méritent notre attention :

- Le procédé UV-NIL **"pleine plaque"** ou "full-wafer", dans lequel le moule et le substrat ont la même dimension.
- Le procédé d'UV-NIL **"step and repeat"** dans lequel le moule est de petite dimension (typiquement entre 2 et 5 cm de côté) comparé au substrat. Le principe d'UV-NIL est alors répété un grand nombre de fois sur la plaquette afin de la recouvrir de motifs. Pour ce type de procédé, deux approches de dépôt de résine sur le substrat ont été proposées :
    - La première méthode consiste à étaler la résine par centrifugation sur toute la plaquette. C'est la méthode de **"dépôt par centrifugation"** ou "spin-coating".
    - La deuxième variante consiste à déposer des gouttes de résines sur la puce à imprimer avant chaque pressage. C'est la méthode de **"dispense de gouttes"** ou "drop-dispense". Ces deux procédés sont schématisés Figure 1.8.

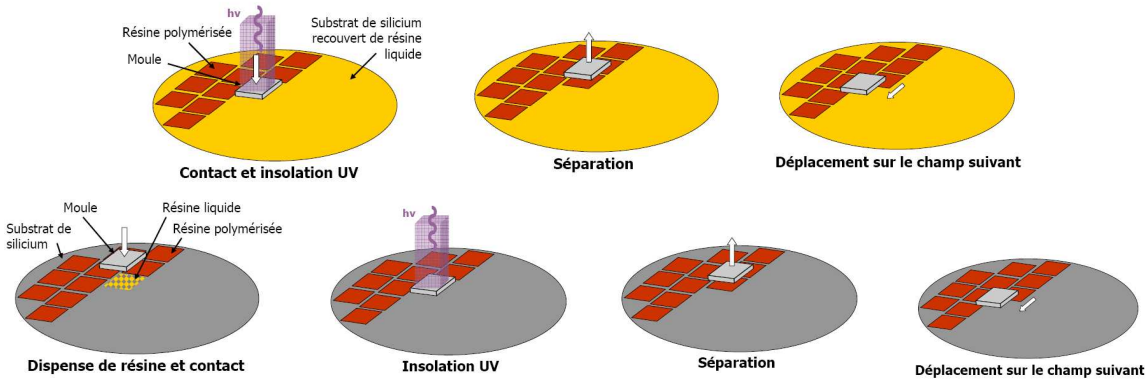


FIG. 1.8 – *Schéma de principe de l'UV-NIL "step and repeat" selon l'approche de dépôt de résine par centrifugation (première ligne) ou par dispense de gouttes (deuxième ligne).*

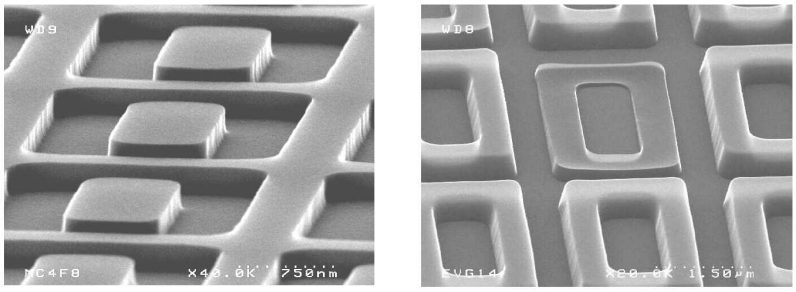
III.3 Les challenges de la nanoimpression

La nanoimpression présente encore un certain nombre de défis à surmonter pour répondre aux critères de la microélectronique. Nous allons détailler les principaux dans ce paragraphe.

- Les moules

En lithographie optique par projection, des lentilles de projection introduites entre le masque et le substrat assurent une réduction d'échelle d'un facteur 4 ou 5 entre les motifs du masque et ceux souhaités dans le film de résine (nous parlons alors de masques 4X ou 5X). Cette particularité permet de relâcher les contraintes de fabrication des masques, et assure ainsi un meilleur contrôle dimensionnel des motifs. Par contre, des procédures de correction des effets optiques de proximité (ou OPC : Optical Proximity Correction) ou l'utilisation de masques à décalage de phase (ou PSM : Phase-Shift Mask) sont nécessaires à l'amélioration des performances lithogaphiques [30]. En UV-NIL, l'absence de système optique de réduction impose de travailler à une échelle 1X (taille du motif de la résine = taille sur le moule), en largeur et en hauteur. L'UV-NIL étant identifié comme un candidat potentiel pour réaliser le nœud technologique 32 nm, des dimensions agressives doivent être obtenues sur le moule. Cependant, l'absence de diffraction au niveau du masque simplifie leur fabrication. Les procédures d'OPC et les PSM ne sont alors plus utiles.

En lithographie optique, la rugosité des flancs des motifs de résine est dépendante de la formulation chimique de la résine (taille des molécules) ainsi que de la longueur de diffusion de l'espèce libérée pendant l'exposition. Alors qu'en nanoimpression (thermique ou UV) ce paramètre est dépendant de la rugosité des flancs des motifs du moule. Les photos de la Figure 1.9 obtenues par Microscopie Electronique à Balayage (MEB ou SEM : Scanning Electron Microscopy) mettent en évidence le transfert de rugosité du moule (a) dans la résine (b) par nanoimpression thermique.



(a) Moule en silicium (b) Résine imprimée

FIG. 1.9 – *Transfert de rugosité de flanc des motifs du moule (a) dans la résine (b) lors d'un procédé de nanoimpression thermique.*

Ce comportement impose alors des contraintes supplémentaires sur le procédé de fabrication des moules, et relâche en contrepartie les contraintes sur la diffusion des espèces photo-sensibles dans la résine.

Par ailleurs, en UV-NIL, les erreurs de localisation des motifs sur le moule doivent être minimisées car elles induisent des erreurs lors de l'alignement de plusieurs niveaux. Cette erreur de localisation est définie comme étant la différence entre la position théorique d'un motif et sa position réelle sur le moule. Elle peut provenir soit de l'erreur de positionnement des motifs lors

de la fabrication du moule, soit de la déformation du moule. L'erreur de localisation des motifs est aussi fixée par la feuille de route de l'ITRS et doit être inférieure à 2 nm à partir de 2008 pour les moules UV-NIL. Une solution adaptée aux moules UV-NIL a été proposée pour compenser ces erreurs de positionnement et de déformation du moule : connaissant les erreurs originelles du moule, un système intégré dans l'outil de nanoimpression les compense en appliquant des forces latérales (de 1 à 45 N) contrôlées sur les bords du moule [31, 32]. Ce système a montré son efficacité puisque des erreurs de localisation d'environ 28 nm ont été réduites à 15 nm, mais il doit encore être amélioré pour atteindre les objectifs fixés pas la feuille de route de l'ITRS.

Contrairement à la lithographie optique conventionnelle où le masque est placé à quelques dizaines de centimètres de la surface de la résine, le moule utilisé en UV-NIL est porté un grand nombre de fois au contact intime de la résine à structurer. La face active du moule étant naturellement hydrophile, des difficultés peuvent être rencontrées lors de l'étape de séparation du moule avec la résine polymérisée, pouvant entraîner une dégradation rapide des moules (arrachage de motifs, rayures, dépôts de résidus de résine). Afin de limiter la dégradation des moules, une couche anti-adhésive est déposée sur le moule, réduisant ainsi l'adhésion de la résine. De plus, pour que la qualité des motifs imprimés dans la résine ne soit pas altérée, la qualité des moules utilisés est régulièrement vérifiée. Cette inspection permet d'identifier les défauts et de procéder aux réparations nécessaires en surface des moules. Ces opérations ont le mérite de pouvoir limiter la fabrication de moules neufs qui restent onéreux.

L'inspection des masques de lithographie optique est généralement effectuée par microscopie optique, les dimensions des motifs des masques étant comprises entre 500 nm et quelques microns. Ils peuvent être réparés par un faisceau d'ions (ou FIB : Focused Ion Beam). En UV-NIL, les dimensions des motifs étant à l'échelle 1X, ils doivent être inspectés par Microscopie Electronique à Balayage [33]. Or, les moules étant généralement isolants, l'inspection au MEB est rendue difficile par l'accumulation des charges incidentes dans le matériau. Des essais d'observation de moules UV-NIL avec des outils de caractérisation MEB de nouvelle génération ont montré des résultats satisfaisants : il semblerait que l'effet d'accumulation de charges puisse être évité [34, 35], mais des caractérisations supplémentaires doivent confirmer ces premiers résultats. En ce qui concerne la réparation des moules, des tentatives de réparation soustractive par le nano-usinage par microscopie à force atomique (ou AFM : Atomic Force Microscopy) ont été rapportées dans la littérature [36], mais nécessitent encore d'être approfondies.

Compte tenu des difficultés actuelles à restaurer ou nettoyer les moules UV-NIL, il est primordial qu'ils puissent effectuer le plus grand nombre de pressages possibles avant de se détériorer. La couche anti-adhésive déposée sur le moule doit donc limiter l'adhésion de la résine sur le moule. De plus, la durée de vie de la couche anti-adhésive est un paramètre très important pour l'utilisation de l'UV-NIL dans l'industrie de la microélectronique puisqu'elle influence la rentabilité globale du procédé : pour que cette technologie soit rentable, le nombre de plaquettes imprimées avec un moule a été évalué par les industriels à 25000, et le nombre de substrats imprimés entre deux nettoyages à 250.

La couche anti-adhésive est une monocouche de molécules contenant des atomes fluorés. Ce sont ces atomes fluorés qui confèrent la propriété anti-adhésive au moule en diminuant son énergie de surface. La diminution de l'énergie de surface étant directement proportionnelle à la quantité d'atomes fluorés, plusieurs types de couches anti-adhésives et plusieurs méthodes de dépôt (par voie chimique ou en phase vapeur) ont été étudiés [37]. Il a été vérifié qu'après dépôt, les couches anti-adhésives réduisent l'énergie de surface du moule. Par contre, les mesures effectuées après 15 pressages mettent en évidence une dégradation rapide de cette couche : la surface du moule perd son caractère hydrophobe. Cette dégradation s'explique par une attaque chimique

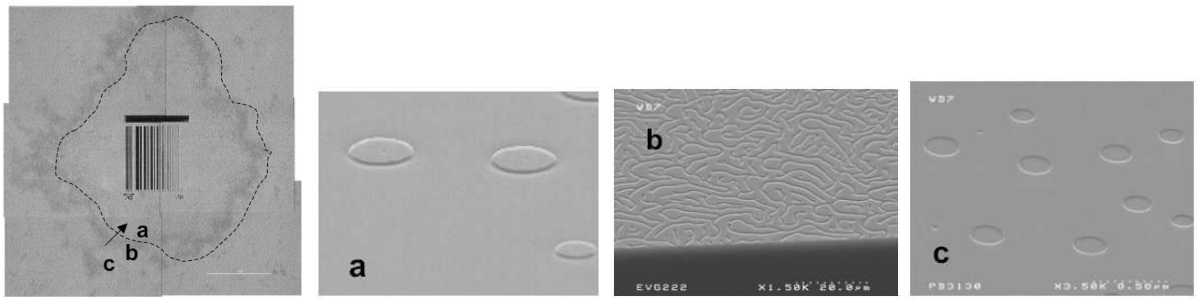
du film anti-adhésif par les produits réactionnels issus de la photo-polymérisation [37, 38]. La composition chimique de la résine étant un paramètre important dans cette problématique, nous en reparlerons dans le chapitre 3. Une solution proposée par AMO [39], est l'incorporation dans leur résine (AMONIL), d'un agent surfactant. Cet agent, constitué de composés fluorés, migre vers la surface de la résine lors de l'étape de centrifugation. La séparation est ainsi facilitée. L'étape de traitement du moule n'a cependant pas été supprimée lors de leur démonstration. C'est pourquoi une étude approfondie est nécessaire afin de mettre en évidence l'effet réel de l'ajout du surfactant.

- Les résines spécifiques

Les résines UV-NIL doivent être fluides à la température ambiante et polymériser lors de l'exposition aux rayonnements UV. Les résines dévelopées pour la lithographie optique ne sont donc pas adaptées à la technique de lithographie par UV-NIL. En effet, nous avons vu au paragraphe II.1.3 de ce chapitre, que les résines de lithographie optique sont constituées de chaînes polymères ou oligomères (dont le poids moléculaire est compris entre 3000 et 10000 $g.mol^{-1}$). Ces macromolécules présentent donc un poids moléculaire et une viscosité trop élevés pour être imprimés avec une faible pression, comme en UV-NIL. C'est pourquoi il est nécessaire d'utiliser des résines constituées de monomères à faible poids moléculaire (de quelques centaines de $g.mol^{-1}$). D'autre part, il est nécessaire d'identifier des photo-amorceurs adaptés à ces nouvelles molécules et sensibles aux longueurs d'onde d'exposition des outils de nanoimpression. Finalement, pour assurer la longévité du procédé, ces résines doivent dégazer le moins de composés organiques susceptibles de dégrader la couche anti-adhésive déposée sur le moule. L'ensemble de ces contraintes s'ajoute aux critères d'intégration de résine dans un procédé technologique, à savoir : résistance à la gravure, résistance à l'implantation ionique, ou retrait aisé par voie chimique (couramment appelé "stripping"). Il apparaît alors que si le nombre de critères est réduit par rapport aux résines de lithographie optique, leur formulation n'est pas triviale et nécessite de nombreuses étapes de développement et de caractérisation.

- Les défauts liés au pressage

Un critère primordial pour l'UV-NIL est la fidélité de reproduction de la topographie du moule. Cela signifie que les motifs présents sur le moule doivent être parfaitement répliqués dans le film de résine. Cela signifie également qu'aucun défaut de remplissage ne doit apparaître dans les zones sans motif ; puisque ceux-ci pourraient être transférés dans la couche sous-jacente lors d'une étape de transfert post-lithographique. La formation des défauts du type ponts capillaires a été mise en évidence en nanoimpression thermique (voir la Figure 1.10) et leur dépendance en fonction de la distance résine-moule, de la température et du temps de pressage, du poids moléculaire et de l'épaisseur initiale de résine a été démontrée [40, 41].



(a) Photo optique (b) Ponts capillaires (c) Fusion des ponts (d) Trous capillaires

FIG. 1.10 – *Zone de défauts du type "pont capillaire" observée en nanoimpression thermique autour des motifs [40].*

- L'épaisseur de résine résiduelle

La photo MEB de la Figure 1.11 présente un exemple typique de motifs imprimés dans la résine par UV-NIL. Les motifs du moule sont parfaitement reproduits puisque les dimensions du moule sont respectées en largeur et en hauteur. La hauteur du motif, notée h_m, est égale à la profondeur du moule. Cette photo montre la présence de la couche de résine résiduelle, notée h_r (de 40 nm d'épaisseur ici) en fond des motifs.

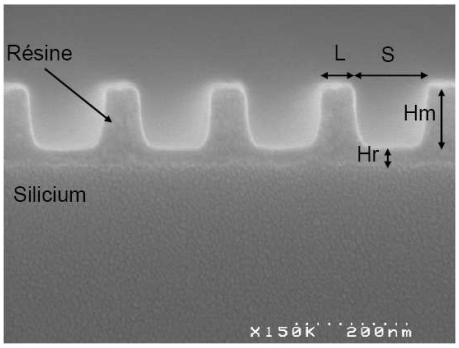
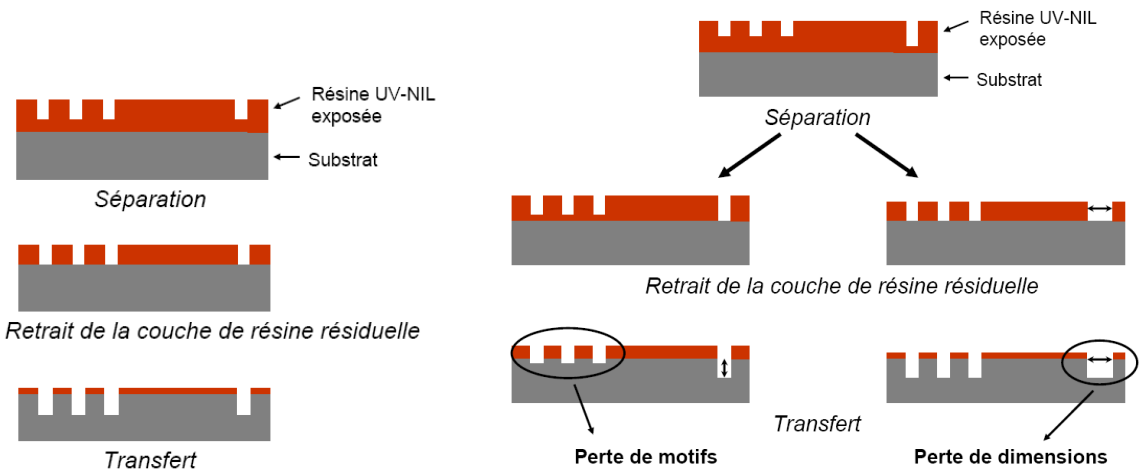


FIG. 1.11 – *Exemple typique de motif imprimé dans la résine par UV-NIL : lignes de largeur L et de hauteur h_m, espacées d'une largeur S, et une épaisseur de résine résiduelle h_r.*

En nanoimpression, la couche de résine résiduelle en fond des motifs ne peut être complètement supprimée par le pressage car il est difficile de faire mouvoir complètement la résine en fond des motifs pendant le pressage (nous détaillerons cette problématique au chapitre 3). C'est pourquoi elle est retirée par gravure plasma (voir le schéma de principe Figure 1.7). L'épaisseur de cette couche de résine résiduelle peut cependant être minimisée lors du pressage. Elle doit en plus être uniforme sur la plaquette, quelles que soient la dimension et la densité des motifs afin de garantir un transfert des motifs conforme. En effet, comme le montrent les schémas de la Figure 1.12, une épaisseur de résine résiduelle non uniforme peut entraîner soit une modification des dimensions des motifs, soit une perte des motifs lors du transfert.



(a) h_r uniforme

(b) h_r non uniforme

FIG. 1.12 – *Impact de l'uniformité de l'épaisseur de résine résiduelle en fond des motifs sur le transfert par gravure.*

En théorie, cette problématique de couche de résine résiduelle fine et uniforme est minimisée en UV-NIL par rapport à la nanoimpression thermique grâce à l'utilisation d'une résine fluide, qui peut donc s'écouler sur de plus grandes distances. Cependant, à ce jour, les résultats expérimentaux ne semblent pas confirmer cette idée (cf. l'étude menée sur ce sujet et présentée au chapitre 3) et ce point est toujours critique pour la mise en production de l'UV-NIL.

- Le rendement de la technique

Enfin, un dernier défi de l'UV-NIL "step and repeat" pour intégrer l'industrie de la microélectronique, est le temps nécessaire pour imprimer toute une plaque de 200 mm de diamètre. Pour que l'UV-NIL soit rentable, les équipements d'UV-NIL doivent lithographier 20 plaquettes par heure. Cet aspect est un point clé qui déterminera, avec les autres facteurs inclus dans le calcul du "Cost of Ownership" (prix des résines, des moules, temps d'arrêt des équipements...), si cette technique sera viable pour l'industrie de la microélectronique.

III.4 Les bénéfices de l'UV-NIL par rapport à la nanoimpression thermique

Comme nous l'avons vu précédement, l'UV-NIL repose sur le même principe de reproduction des motifs que la nanoimpression thermique, par moulage. Ainsi, de la même manière, la résolution n'est limitée que par la résolution des motifs du moule. Hua *et al.* [42] ont même démontré la reproduction par UV-NIL de motifs de dimensions inférieures à 2 nm.

D'autre part, le moule étant transparent en UV-NIL, il est possible de procéder à un alignement de plusieurs niveaux grâce à des techniques compatibles avec la lithographie optique. Il est alors possible d'aligner plusieurs niveaux d'UV-NIL, mais aussi de combiner, sur une même puce, des niveaux définis par lithographie optique avec des niveaux UV-NIL. C'est justement une raison principale du développement du procédé "step and repeat". En effet, en UV-NIL "pleine-plaque", il est difficile d'aligner simultanément toutes les puces recouvrant la surface des substrats de 200

ou 300 mm de diamètre, alors qu'avec un moule plus petit, le contrôle des erreurs d'alignement est simplifié. Une deuxième raison du développement du procédé de "step and repeat", concerne directement la fabrication du moule. En effet, il est très difficile, voire impossible, et très onéreux de fabriquer des moules de 200 ou 300 mm de diamètre, recouverts de motifs de très petites dimensions et très denses. Il est donc plus rentable de fabriquer des moules petits et d'utiliser un équipement fonctionnant avec un principe de photo-répétition.

Enfin, en UV-NIL, des résines très fluides à température ambiante sont utilisées. Ces résines permettent à la fois d'éviter les rampes de température, et une faible pression entre le moule et le substrat est suffisante (typiquement 1 bar = 10^5 Pa). Ainsi, les temps de cycle sont réduits, et tout type de matériau sous-jacent peut être utilisé, même des matériaux fragiles.

L'UV-NIL semble donc apporter des solutions aux problématiques de la nanoimpression thermique. De plus, le faible coût de cette technologie, par comparaison avec les autres techniques de lithographie émergentes, rend cette solution attractive. C'est pourquoi, la nanoimpression est considérée comme un candidat possible parmi les techniques de lithographies émergentes par l'industrie de la microélectronique pour réaliser les nœuds technologiques futurs.

III.5 Les applications de l'UV-NIL en microélectronique

Si la nanoimpression assitée par UV est choisie comme technique de lithographie future dans l'industrie de la microélectronique, elle peut trouver sa place à tous les niveaux de front-end et de back-end. Mais elle paraît particulièrement intéressante dans la fabrication des interconnexions avec le procédé Dual-Damascène. Nous allons décrire succintement ce procédé afin de comprendre l'intêret spécifique apporté par l'UV-NIL pour ce procédé.

Le procédé Dual-Damascène consiste à fabriquer chaque niveau d'interconnexion (constitué d'une ligne et d'un trou, aussi appelé "via") dans une couche unique de métal, séparé par une couche de diélectrique. Plusieurs variantes de ce procédé ont été dévelopées et la technique la plus couramment utilisée est appelée "via-first". Elle est schématisée Figure 1.13. Dans ce cas, deux couches de diélectrique à faible permittivité sont déposées sur le substrat et séparées par une fine couche d'arrêt à la gravure. Une première étape lithographique définit la localisation des vias. Ces vias sont transférés dans les deux couches de diélectrique, en s'arrêtant sur le métal du niveau inférieur. Puis une deuxième étape lithographique définit les zones des lignes. Ces lignes sont transférées seulement dans le niveau supérieur de diélectrique, en s'arrêtant sur la couche d'arrêt intermédiaire. Après le retrait de la résine, et le dépôt de fines couches d'encapsulation, le métal d'interconnexion (du cuivre) est déposé en remplissant les vias et les lignes. Enfin, une étape de polissage mécano-chimique (ou CMP : Chemical-Mechanical Polishing) retire l'excédant de cuivre qui se trouve en surface du diélectrique.

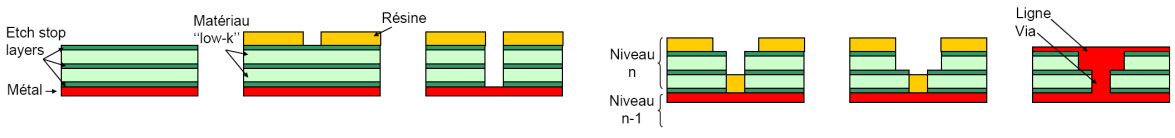


FIG. 1.13 – *Procédé Dual-Damascène "via first" couramment utilisé pour fabriquer les interconnexions.*

L'enjeu principal dans la fabrication des interconnexions est la réduction constante des délais de propagation de l'information et des courants de fuite qui dissipent de l'énergie. Pour cela, les métaux choisis ont des résistances de plus en plus faibles (2.7 $\mu\Omega$.cm pour l'aluminium puis 1.7 $\mu\Omega$.cm pour le cuivre), et les diélectriques sont choisis de telle sorte que la permittivité relative soit de plus en plus faible (4 pour le SiO_2, 2.9 pour le SiOC, 1 pour l'air ou le vide).

Dans ce contexte, l'UV-NIL utilisé avec un moule comportant des motifs à deux niveaux, comme schématisé Figure 1.14, et une résine à faible permittivité, présente un grand avantage puisqu'il permet de réduire le nombre d'étapes du procédé Dual-Damascène. En effet, la structure tridimensionnelle du moule permet d'imprimer en une seule étape la ligne et le via d'un niveau, et l'utilisation d'une résine à faible permittivité évite les étapes de gravure (voir Figure 1.15). Le procédé Dual-Damascème regroupe alors une étape de nanoimpression, de retrait de la couche de résine résiduelle en fond des motifs, et de dépôt et polissage du métal.



FIG. 1.14 – *Moule UV-NIL à deux niveaux utilisable pour le procédé Dual-Damascène.*

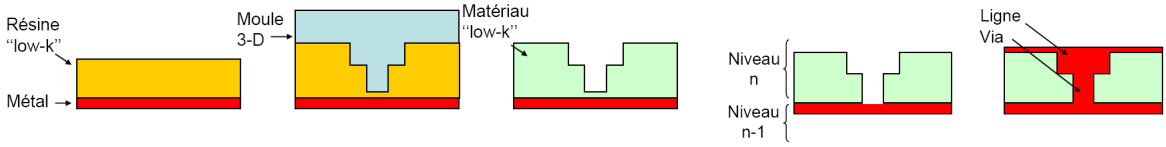


FIG. 1.15 – *Procédé Dual-Damascène utilisant la nanoimpression assistée par UV.*

Il est cependant difficile de synthétiser des résines qui répondent à la fois aux critères de nanoimpression et qui présentent une faible permittivité. De plus, aucune étude n'a démontré à l'heure actuelle la valeur de la permittivité de résines dites "low-k" après pressage et CMP. C'est pourquoi, une solution intermédiaire consiste à procéder au pressage d'un moule présentant deux niveaux de motifs dans une résine UV-NIL "standard", et de transférer ces motifs par gravure dans le matériau sous-jacent à faible permittivité, préalablement déposé. Dans ce cas, une étape de lithographie et une étape de gravure sont supprimées par rapport au procédé Dual-Damascène standard pour chaque niveau d'interconnexion. Dans ces conditions, la résine UV-NIL utilisée doit présenter des propriétés de résistance à la gravure comparables aux résines habituellement utilisées en microélectronique.

IV Dispositif expérimental

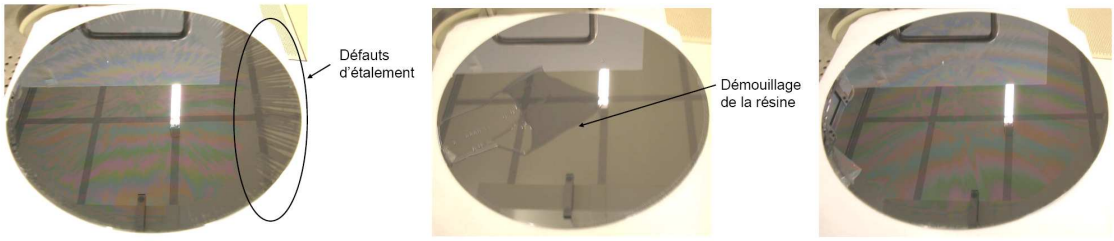
Au laboratoire, le procédé d'UV-NIL "step and repeat" utilisant un étalement de résine par centrifugation a été étudié dans le cadre d'un programme de développement conjoint avec l'équipementier EVG ®. EVG a mis à disposition dans un premier temps l'EVG620, outil de lithographie contact transformé pour la nanoimpression, puis dans un deuxième temps l'EVG770. Ce photo-répéteur est le deuxième prototype construit par cette société. Par ailleurs, différentes collaborations menées avec des partenaires de projets européens nous ont permis de travailler avec des résines spécifiques pour l'UV-NIL.

Dans cette partie, nous allons décrire le protocole expérimental du dépôt de résine par centrifugation pour l'UV-NIL, puis les presses UV-NIL utilisées pendant cette thèse : l'EVG620 et l'EVG770 NIL photo-répéteur. Nous nous concentrerons alors sur leur principe de fonctionnement et sur leurs limitations.

IV.1 Procédure expérimentale de l'UV-NIL par centrifugation

- Préparation du substrat

Afin de garantir une bonne adhérence entre le film de résine et le substrat, un promoteur d'adhérence est d'abord déposé sur les plaquettes avant tout dépôt de résine. Le promoteur d'adhérence habituellement utilisé en microélectronique est le HexaMethylDiSilazane (HMDS). C'est donc le premier que nous avons testé. Or les résines UV-NIL démouillent plus sur le HMDS que sur les substrats de silicium nus, comme le montrent les photos (a) et (b) de la Figure 1.16. Nous avons alors utilisé un autre promoteur d'adhérence : le Ti Prime de MicroChemicals GmbH. La formule de ce produit commercial nous est inconnue, mais comme nous pouvons voir sur la photo (c) de la Figure 1.16, la qualité du film déposé sur un stubstrat traité avec cette molécule est meilleure que sur le substrat de silicium non traité. Ces observations visuelles ont été confirmées par les mesures des énergies d'interaction entre la résine et les trois types de substrats utilisés.



(a) Substrat Si vierge (b) Substrat Si + HMDS (c) Substrat Si + Ti prime

FIG. 1.16 – *Photos de plaquettes de silicium recouvertes d'une résine UV-NIL : (a) substrat vierge, (b) susbstrat traité avec du HMDS et (c) substrat traité avec du Ti prime.*

Par la suite, nous avons donc traité tous nos substrats avec du Ti prime avant de déposer les films de résine. Le Ti prime est déposé par centrifugation pendant 30 secondes avec une vitesse de rotation de 3000 rpm (revolution per minute) $\approx$ 314 rad/s, puis les substrats sont recuits pendant 120 secondes à 110 $^\circ$C (= 383 K).

- Dépôt de la résine par centrifugation

Une fois les substrats de silicium traités, la résine est déposée par centrifugation avec des vitesses de rotation comprises entre 1000 et 5000 rpm pendant 60 secondes ($\approx$ 104 à 523 rad/s). Le choix optimisé de la vitesse de rotation et de la quantité de solvant présent dans les résines permet de déposer des films de résine d'épaisseurs variables. En effet, l'épaisseur du film formé est directement dépendante de la viscosité de la solution et de la vitesse de rotation du substrat selon l'équation 1.2 :

$$e = a \times \nu^{-1/2} \tag{1.2}$$

Où e est l'épaisseur du film déposé (en nm), ν la vitesse de rotation du substrat (en rpm) et a une constante indépendante de la vitesse de rotation (en nm.rpm^{-1}).

- Recuit

Les films de résine contenant du solvant sont ensuite recuits sur une plaque chauffante à 90 $^\circ$C (= 363 K) pendant 60 secondes afin d'éliminer le solvant résiduel, comme pour les résines de lithographie optique. La température du recuit doit être optimisée afin d'évaporer un maximum de solvant sans induire de transformation chimique de la résine (comme par exemple un début de polymérisation). Les résines qui ne contiennent pas de solvant, mais seulement des monomères suffisamment petits pour être déposés en films minces ($<$ 500 nm), ne sont pas recuites car les monomères s'évaporent avec l'élévation de la température.

- Exposition

L'exposition de la résine a lieu lorsque le moule et la résine sont en contact. La durée d'exposition dépend de la puissance de la lampe utilisée et de la sensibilité de la résine. Les temps d'expositon devant être les plus courts possibles, les résines UV-NIL doivent présenter une sensibilité maximale aux longueurs d'onde d'exposition des lampes. Typiquement, en lithographie optique fonctionnant à 248 nm, les doses d'exposition sont de l'ordre de 20 mJ/cm^2. Nous verrons par la suite que les doses d'exposition des résines UV-NIL que nous utilisons sont comprises entre 2 et 1000 mJ/cm^2, ce qui correspond à des temps d'exposition compris dans une gamme de 3 à 100 secondes.

- Développement

La résine UV-NIL étant exposée sur tout le champ pressé, l'étape de développement telle que nous la connaissons pour la lithographie optique (voir paragraphe II.1.1), qui permet de révéler les motifs, n'est plus nécessaire. Cependant, les zones du substrat non pressées sont toujours recouvertes de résine non polymérisée. Un rinçage des plaquettes est alors nécessaire si elles doivent être introduites dans d'autres équipements après lithographie. Il est généralement effectué à l'acétone, puisque ce solvant dissout uniquement la résine non polymérisée.

Pendant cette thèse, nous avons utilisé successivement deux presses d'UV-NIL : l'EVG620 puis l'EVG770. L'EVG620 est un outil de lithographie contact transformé pour la nanoimpression assistée par UV. Cette presse a été installée en salle blanche en septembre 2005, l'EVG770 NIL Stepper étant en cours d'assemblage.

IV.2 La presse EVG620

Une photo de cet équipement est présentée Figure 1.17.

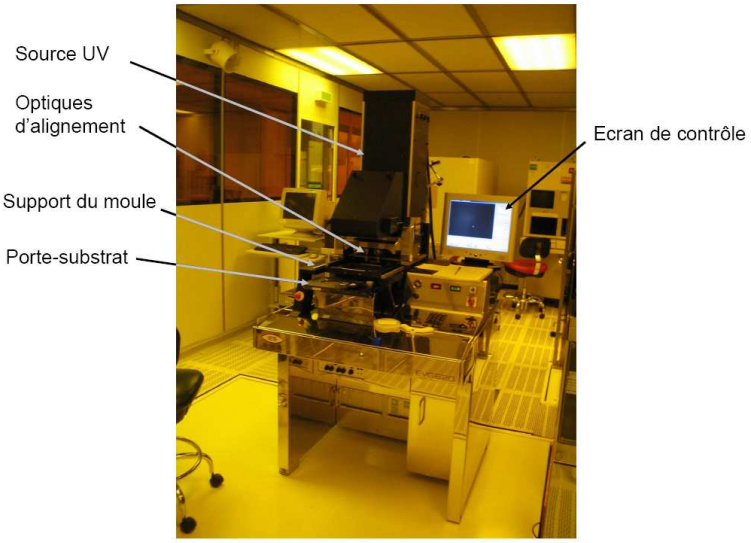


FIG. 1.17 – *Photo de l'EVG620 installée en zone lithographie de la salle blanche du CEA-LETI.*

IV.2.1 Description de l'équipement

L'EVG620 est constituée :

- D'une source UV large-bande émettant dans la gamme 365-435 nm avec une puissance de 20 mW/cm^2.
- D'un support de moule, en verre, qui est lui aussi transparent aux longueurs d'onde d'exposition. Des canaux d'aspiration permettent de maintenir le moule par sa face arrière. Ce support permet d'utiliser des moules rigides de 100 mm de diamètre et de 625 μm d'épaisseur.
- D'un porte-substrat dimensionné pour accuellir des plaquettes de 100 mm de diamètre. Des canaux d'aspiration sont aussi micro-usinés dans le porte substrat afin d'éviter tout glissement des substrats lors de la mise en contact avec le moule. Un joint circulaire entoure la zone de localisation du substrat et vient en contact avec le support de moule lors du pressage. Ces trois objets délimitent ainsi la "chambre de pressage". Un dernier type de canaux d'aspiration est présent entre le substrat et le joint, afin de pomper la chambre de pressage.
- Des optiques d'alignement (binoculaire 20 X) permettent de procéder à un alignement d'une précision de 500 nm entre le moule et le substrat lorsqu'ils sont en proximité.
- D'un logiciel qui pilote de manière semi-automatique l'équipement (le chargement et déchargement du moule et du substrat étant manuels).

La pression réelle appliquée par le moule sur le substrat est inconnue car l'outil n'est pas équipé de capteur de pression. En effet, comme cet équipement a été initialement conçu pour réaliser de la lithographie optique par contact il ne permet pas de contrôler parfaitement cette pression.

Le seul paramètre que l'utilisateur puisse faire varier pour contrôler la pression est alors la pression de contact ($P_{contact}$), dans une gamme de 100 à 900 mbars (10^4 à 10^9 Pa). La pression de pressage, que nous appelons $P_{imprint}$, est alors proportionnelle à la différence de pression entre la pression atmosphérique et la pression de contact.

IV.2.2 Limitations de l'EVG620

Avec cette presse, il est difficile d'obtenir un contact uniforme entre le moule et le substrat. En effet, les faibles pressions appliquées (inférieures à 1 bar $\approx 10^5$ Pa) ne suffisent pas pour assurer un contact intime entre les deux plaquettes rigides sur de si grandes surfaces (100 mm de diamètre). Un exemple de film de 180 nm de résine UV-NIL imprimée avec un moule sans motif est représenté sur la Figure 1.18. Ces photos, obtenues par microscopie MEB et optique, montrent que les défauts observés en nanoimpression thermique sont aussi observés en UV-NIL.

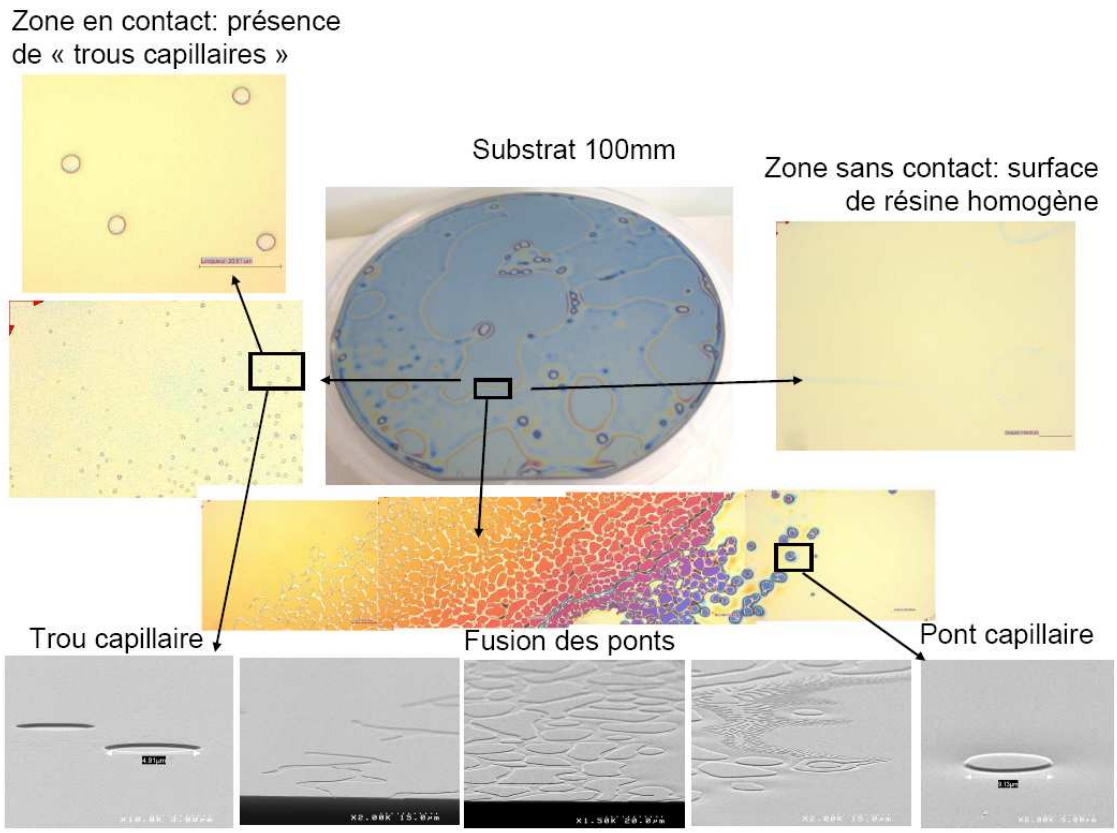


FIG. 1.18 – *Caractérisation d'un substrat de 100 mm de diamètre imprimé avec l'EVG620 avec un moule sans motif. Nous y retrouvons les défauts capillaires observés en nanoimpression thermique.*

Nous avons tenté de minimiser l'aire de la surface qui n'est pas en contact entre le moule et le substrat en augmentant l'épaisseur initiale de résine déposée, en augmentant le temps de pressage, en introduisant des couches "molles", par exemple en PDMS (PolyDiMethylSiloxane) en face arrière du moule et/ou du substrat. Aucune de ces solutions n'a permis de résoudre cette difficulté, comme le montrent les photos de la Figure 1.19 : en augmentant le temps de pressage,

la surface de contact augmente, mais après 300 secondes de pressage, à peine 50 % de la surface totale du substrat est en contact avec le moule. Nous avons alors positionné sur le moule les motifs à étudier dans les zones de contact les plus fréquentes, et nous nous sommes assurés par la suite que le motif étudié se situe loin du bord de la zone imprimée.

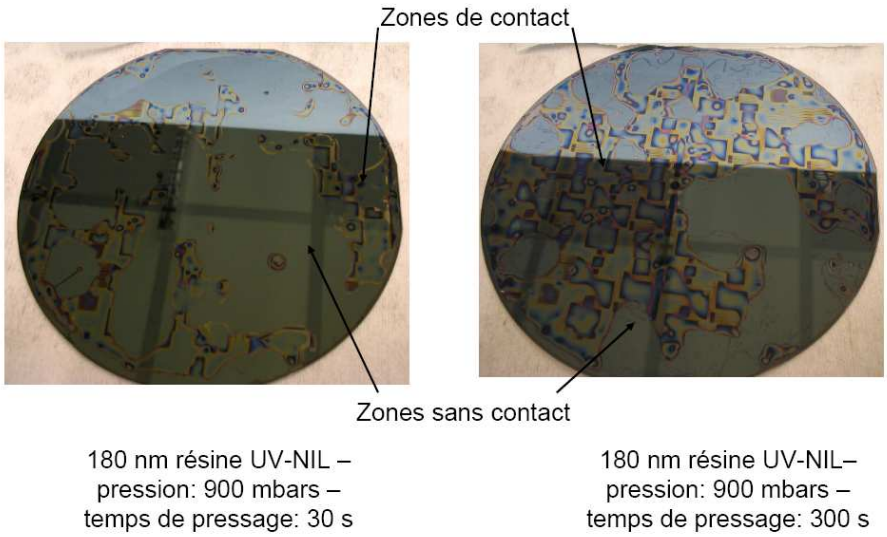
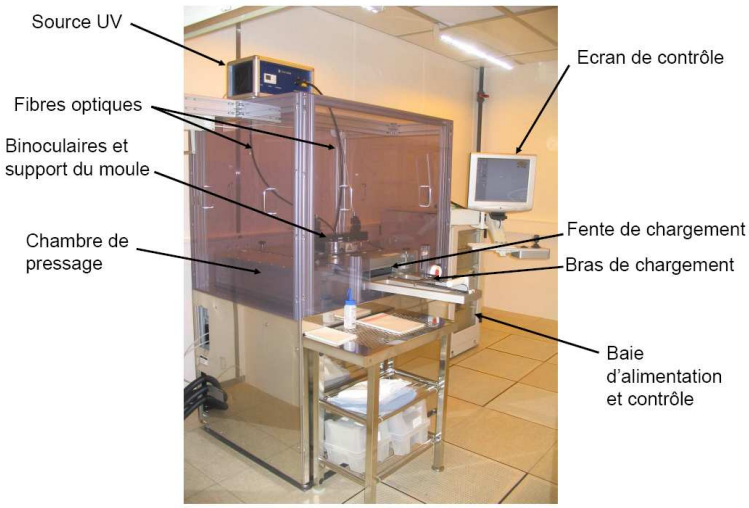


FIG. 1.19 – *Photos de substrats 100 mm de diamètre imprimés avec l'EVG620. L'augmentation du temps de pressage (de 30 à 300 secondes) augmente la suface de contact entre le moule et la résine, mais dépasse difficilement 50% de la surface du substrat.*

Enfin, la pression effective de pressage ne peut être parfaitement connue avec cet équipement et ne peut être décorélée de la pression dans la chambre. Ce paramètre limite alors notre gamme d'expériences.

IV.3 La presse EVG770 NIL Stepper

L'EVG770 NIL Stepper présente une complexité technologique plus proche des équipements de l'industrie de la microélectronique que l'EVG620, et a été spécialement conçu pour l'UV-NIL : cet outil permet donc de suivre de manière beaucoup mieux contrôlée les différents paramètres nécessaires au pressage. Il a été installé en salle blanche du CEA-LETI en juillet 2006. Des photos de l'équipement sont présentées Figure 1.20.



(a) Vue d'ensemble



(b) Intérieur de la chambre de presssage

FIG. 1.20 – *Photos de l'EVG770 NIL Stepper.*

IV.3.1 Description de l'équipement

L'EVG770 NIL Stepper est constitué :

- D'une source UV large-bande reliée à la face arrière du moule par des fibres optiques. La source émet dans la gamme 365-435 nm avec une puissance de 11 mW/cm^2, mesurée au niveau de la résine.
- D'une chambre de pressage. Le support du moule est fixé sur le couvercle de cette chambre, au centre. Le couvercle se soulève (voir Figure 1.20 (b)) à l'aide d'une poulie pour fixer le moule sur son support. La chambre, de dimension supérieure à 600 mm de côté permet d'imprimer des substrats de 200 et 300 mm de diamètre sur toute leur surface.

- D'un dispositif de chargement. Il s'agit d'une fente sur le côté de la chambre de pressage permettant le passage du bras de chargement pour déposer et récupérer les plaquettes une à une sur le porte-substrat.
- D'un logiciel piloté par un écran de contrôle. Il permet de définir la position des puces sur le substrat, de sélectionner les puces à exposer, de choisir la pression de travail dans la chambre, la pression en face arrière du moule, le temps d'attente avant exposition (temps pendant lequel la pression en face arrière du moule est fixée à la pression choisie), et le temps d'exposition. Le Tableau 1.1 répertorie ces différents paramètres ainsi que la gamme d'utilisation de chacun.

Paramètre	Symbole	Valeur minimale	Valeur maximale	Commentaire
Pression de la chambre (mbars)	$P_{chambre}$	300	1000	
Pression en face arrière du moule (mbars)	$P_{face\ arriere}$	1000	1300	
Pression appliquée (mbars)	$P_{appliquee}$	0	1000	$P_{face\ arriere}$-$P_{chambre}$
Temps d'attente avant exposition (s)	$t_{pressage}$	0	10000	à P=$P_{appliquee}$
Temps d'exposition (s)	$t_{exposition}$	0	10000	réglable par pas de 0.1 s

TAB. 1.1 – *Plage d'utilisation des différents paramètres de l'EVG770 NIL Stepper.*

Lors de l'étape de pressage, le porte-substrat se déplace verticalement en direction du moule pour venir en contact avec celui-ci. Une pression est alors appliquée en face arrière du moule jusqu'à la valeur choisie par l'utilisateur ($P_{face\ arriere}$). Cette pression est appliquée pendant le temps d'attente et le temps d'exposition ($t_{pressage}$ et $t_{exposition}$), qui sont fixés par l'utilisateur. Une fois le temps d'attente terminé, un diaphragme positionné en sortie des fibres optiques s'ouvre alors pendant une durée $t_{exposition}$ pour polymériser la résine. Quand l'exposition est terminée, la pression en face arrière est coupée et le porte substrat descend pour séparer le moule du substrat. Le porte substrat se déplace ensuite pour positionner la puce suivante en face du moule, une nouvelles séquence est alors exécutée.

Les pièces principales de l'équipement (le système de fixation du moule et du substrat) sont schématisées sur la Figure 1.21. L'actionneur piézoélectrique et le binoculaire sont utilisés seulement lors de la séquence d'alignement.

Les dimensions des moules utilisés par cet équipement sont différentes de ceux utilisés par l'EVG620. Tout d'abord, la surface active est réduite (25*25 mm^2), et le moule est plus épais (6.35 mm) pour lui conférer une meilleure tenue mécanique. De plus, le moule doit présenter un "mesa" sur sa face active autour du champ pressé, comme schématisé sur la Figure 1.21. Ce mesa, qui est un détourage plus ou moins profond à la périphérie du moule, sert à la fixation du moule dans son support. Le procédé de fabrication de moule (décrit au chapitre 2) ayant été optimisé sur des substrats fins, adaptés à l'EVG620, des techniques de report de moule fin sur un bloc support épais ont été évaluées. Ce report nous a évité, pendant ce travail de thèse, le développement d'un nouveau procédé de fabrication complet pour les moules épais. La procédure de report est décrite en Annexe A.

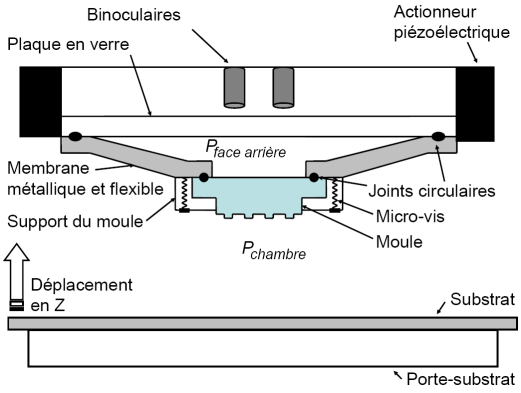


FIG. 1.21 – *Schéma de principe de l'EVG770 NIL Stepper.*

IV.3.2 Les limitations de l'EVG770

Un certain nombre des limitations de cet outil ne concerne que le fonctionnement de l'équipement, alors que d'autres ont un impact direct sur le résultat du pressage. Nous allons passer en revue dans cette partie les principales limitations de l'équipement et du résultat du pressage.

Le moule est chargé manuellement : il est porté par un support en téflon qui est vissé à une membrane métallique (voir le schéma de la Figure 1.21). Le serrage des vis étant laissé à l'appréciation de l'utilisateur, il est peu reproductible. Comme la planéité du moule est ensuite ajustée par un laser, le mode de fixation du moule est supposé sans conséquence sur les résultats du pressage ; mais cet effet reste encore inconnu à l'heure actuelle.

Par ailleurs, le système de fixation du substrat limite la zone d'impression aux puces centrales du substrat lorsque le pressage est réalisé à 300 mbars. De ce fait, dans la configuration actuelle, un substrat de 200 mm de diamètre ne peut être complètement lithographié. De plus, le déplacement du substrat est réalisé grâce à un système de coussins d'air. Cette solution, bien qu'inhabituelle en microélectronique, a été retenue car elle assure une meilleure rigidité du porte-substrat, qui doit être complètement immobile lors du contact et de l'alignement entre le moule et le substrat. Cependant, le frottement du porte-substrat sur la table de déplacement génère des particules qui ont tendance à se disperser dans l'enceinte. Ce système de déplacement est donc très critique en terme de propreté requise pour les procédés de la microélectronique.

Avec cet équipement, la surface de contact entre le moule et le substrat est réduite par rapport à celle de l'EVG620. De ce fait, avec des épaisseurs de résine de l'ordre de 200 nm, il se produit un contact sur toute la surface du moule, comme le montrent les photos de la Figure 1.22. Cependant, ces photos montrent aussi que dans les zones sans motif, les défauts de type capillaire apparaissent toujours. De plus, une simple observation visuelle des champs imprimés nous permet de voir des hétérogénéités d'épaisseur de résine, dans les motifs et hors des motifs.

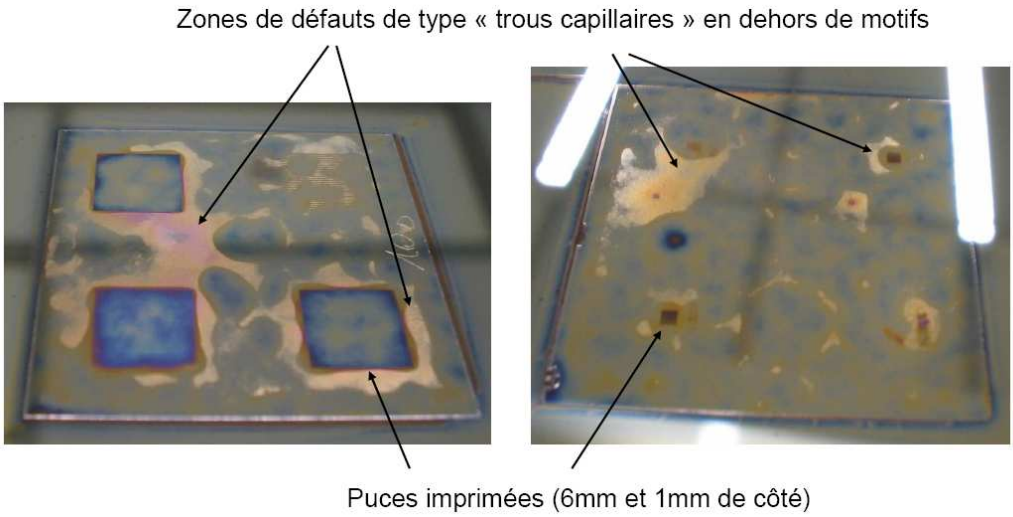


FIG. 1.22 – *Photos de champs pressés avec l'EVG770 mettant en évidence un contact avec la résine sur toute la surface du moule, mais des défauts et des hétérogénéités d'épaisseur de résine entre les motifs sont aussi visibles.*

Enfin, lorsqu'une particule est présente, en face avant ou en face arrière du substrat, des zones de défauts sont observées dans la résine, comme le met en évidence la photo de la Figure 1.23.

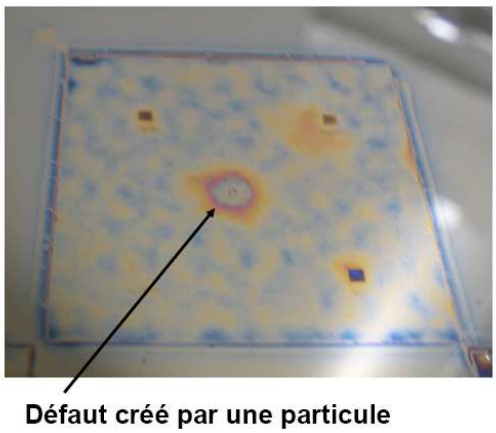


FIG. 1.23 – *Photo d'un champ pressé avec l'EVG770 dans lequel une particule a créé un défaut de pressage de taille macroscopique.*

Conclusion

La technique de lithographie actuellement utilisée en microélectronique est la lithographie optique par projection fonctionnant avec des longueurs d'ondes de 193 nm. Cette technique de lithographie est largement répandue et a atteint un stade de maturité qui lui permet de résoudre convenablement des motifs de résine pour le nœud 65 nm. Jusqu'à ce jour, une amélioration constante des techniques existantes était suffisante. Cependant, pour les nœuds technologiques futurs, 45, 32 et 22 nm, de nouvelles techniques de lithographie reposant sur de nouvelles approches doivent être développées pour répondre aux critères de réduction des dimensions et de densification des motifs imposés par l'industrie de la microélectronique. Parmi les techniques de lithographie émergentes, la nanoimpression assistée par UV (UV-NIL) est un candidat attractif puisque cette technique ne paraît pas limitée en résolution et les outils d'exposition sont peu onéreux.

Cependant, l'UV-NIL pose de nouveaux problèmes. En effet, cette technique fonctionne avec des moules transparents, dont les dimensions, à l'échelle 1X, sont agressives. Cette problématique de fabrication de moules sera évaluée au **chapitre 2**. De plus, l'UV-NIL nécessite un contact entre le moule et la résine et un remplissage des cavités du moule. De ce fait, de nouvelles résines doivent être développées, et la compréhension de leur comportement pendant le pressage analysé. C'est ce que nous verrons au **chapitre 3**. Enfin, l'utilisation des nouvelles résines implique l'évaluation de leurs cinétique et mécanisme de gravure avant d'envisager l'intégration de la technologie d'UV-NIL dans un procédé technologique complet. Nous étudierons cet aspect dans le **chapitre 4**.

Chapitre 2

Fabrication des moules pour la nanoimpression assistée par UV

Introduction

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, en nanoimpression assistée par UV (ou UV-NIL), les motifs de résine sont obtenus par impression d'un moule, dont la face active est recouverte de structures tridimensionnelles, suivie d'une exposition à des rayonnements UV à travers le moule pour polymériser la résine. De ce fait, le moule doit être un objet transparent, dans lequel les motifs à imprimer sont gravés.

Dans ce chapitre, nous verrons tout d'abord les différentes solutions technologiques proposées dans la littérature pour fabriquer ce type de moules, ainsi que les avantages et les contraintes de chaque solution par rapport aux critères requis par l'industrie de la microélectronique. Nous détaillerons ensuite les procédés de fabrication de moule développés pendant cette thèse, en nous concentrant sur les différentes étapes critiques optimisées.

I Etat de l'art des différents procédés de fabrication de moules

Durant la dernière décennie, de nombreux groupes se sont intéressés à l'UV-NIL. Cependant, peu d'auteurs ont publié les avancées sur leurs travaux concernant la fabrication des moules. Par ailleurs, les fabriquants de masques se sont intéressés à ce sujet depuis quelques mois seulement, et les produits restent très onéreux. Dans ce contexte, il est important de décrire les principaux procédés de fabrication de moule rapportés dans la littérature avant de détailler les procédés développés au laboratoire.

I.1 Procédé utilisant un masque dur de chrome

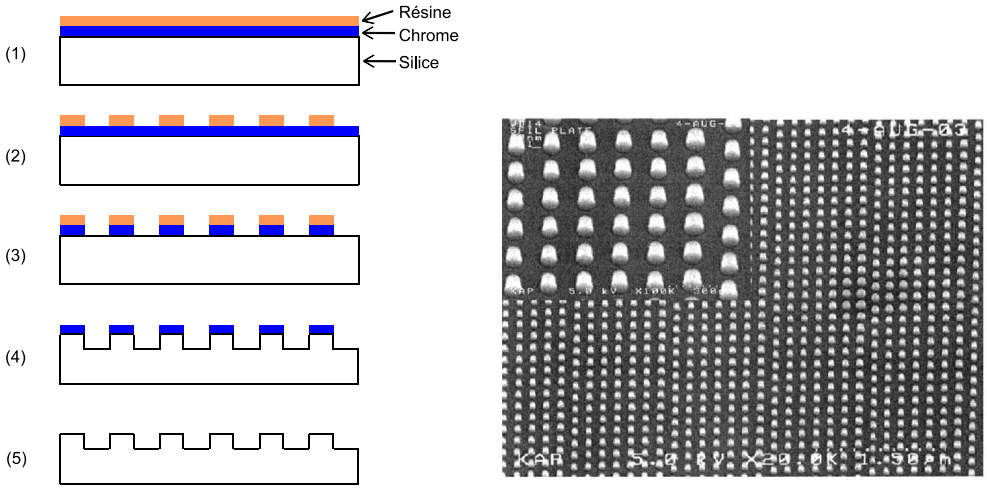
La première technique proposée par l'équipe de l'Université du Texas à Austin [24] en 1999 s'inspire des techniques de fabrication de masques à décalage de phase, qui sont bien maîtrisées [43]. Pour cela, ils utilisent des réticules en silice (de 6" $\approx$ 150 mm de côté) sur lesquels des films de chrome et de résine sont superposés. Les motifs préalablement exposés dans la résine sont transférés dans le chrome en utilisant un procédé de fabrication de masque standard [44, 45, 46]. Ces motifs de chrome, qui sont habituellement utilisés comme zones de masquage en lithographie optique, servent ici de masque de gravure pour transférer les motifs dans la silice. Le procédé de gravure de la silice est celui communément utilisé dans la fabrication de masques à décalage de phase [43, 47]. Après le retrait du chrome, le moule obtenu est complètement transparent.

Cette technique a permis d'obtenir des motifs de 350 nm de large de bonne qualité, ce qui est loin de satisfaire les critères de résolution ciblés par la feuille de route de l'ITRS pour l'UV-NIL. En changeant l'étape lithographique de ce procédé par une lithographie électronique, des motifs de 60 nm à 20 μm ont été obtenus sur des moules. Cependant, l'épaisseur de chrome usuellement déposée sur les réticules standards est comprise entre 80 nm et 110 nm. La gravure du chrome étant isotrope [48] (les vitesses de gravure latérale et verticale sont comparables), les largeurs des motifs transférés dans le chrome sont inférieures aux largeurs initiales [49], et des motifs de dimensions différentes ne sont pas réduits à la même vitesse. Cette variation inhomogène des dimensions des motifs ne pouvant être tolérée, le procédé a été modifié en diminuant l'épaisseur initiale de chrome [49, 50]. En effet, en diminuant l'épaisseur du masque dur, son temps de gravure est réduit, d'où une minimisation de la gravure latérale des motifs et de leur perte de côte, ce qui garantit un meilleur contrôle du procédé pour des dimensions variées.

Le film de chrome est alors déposé avec une épaisseur de 20 nm ; et il devient nécessaire de vérifier que cette réduction d'épaisseur n'impacte pas les autres étapes du procédé :

- Pour la lithographie électronique, une couche de chrome de 20 nm est suffisamment conductrice pour dégager les charges accumulées dans le substrat par le faisceau d'électrons [49].
- L'étape de transfert des motifs dans la silice en utilisant le masque dur de chrome n'est pas affectée par cette réduction d'épaisseur car la sélectivité de gravure entre la silice et le chrome en chimie fluorocarbonée est supérieure à 20 : 1 (20 nm de silice gravés pour 1 nm de chrome consommé) [49]. Ceci signifie qu'au vu des dimensions visées (sub-100 nm en largeur, 100-150 nm en hauteur), un film de 20 nm de chrome est suffisant pour atteindre les profondeurs de motifs visées.

Avec un tel procédé (résumé Figure 2.1 (a)), il a été démontré en 2002 la faisabilité de tranchées de 20 nm [51] et de lignes de 50 nm [49], ainsi que des piliers et des trous de 60 nm en 2004 [52]. Un exemple de réseau de plots de 80 nm ainsi obtenu est présenté Figure 2.1 (b).



(a) Procédé de fabrication (b) Exemple de motifs

FIG. 2.1 – *(a) Procédé de fabrication de moule utilisant un masque dur de chrome : (1) dépôt d'un film de 20 nm de chrome et de résine ; (2) exposition de la résine par lithographie électronique ; (3) transfert des motifs dans le chrome, puis (4) dans la silice par gravure sèche ; (5) retrait du masque dur. (b) Exemple de motifs obtenus dans la silice : matrice de plots de 80 nm [52].*

Cependant, quelques contraintes sont liées à la fabrication et à l'utilisation de tels types de moules :

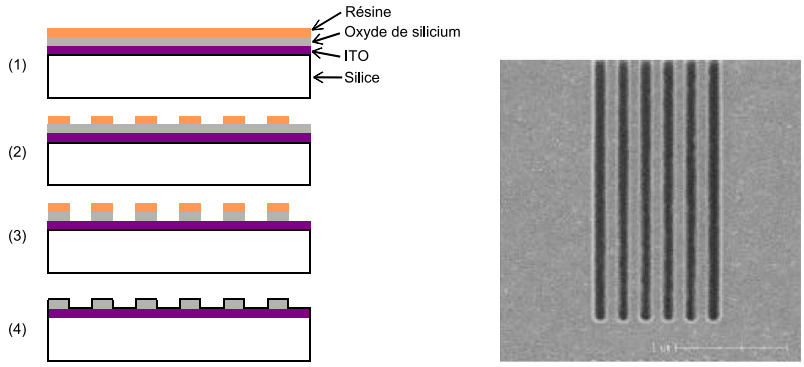
- Une fois fabriqués, ils sont entièrement en silice, matériau isolant. Donc, lors de l'inspection du moule au MEB, les électrons incidents s'accumulent au point d'observation, rendant l'observation très rapidement impossible de par l'effet d'accumulation de charges.
- De plus, par manque de contraste, l'inspection optique est aussi délicate pour des motifs de dimensions inférieures à 300 nm.
- Un autre problème relatif à ce procédé est l'effet du "microloading". Le microloading désigne la dépendance de la vitesse de gravure avec la proportion de surface à graver. Ceci signifie que les vitesses de gravure sont différentes pour des motifs de tailles différentes, mais aussi pour des motifs de tailles similaires et de densités différentes. Ceci implique donc une mauvaise uniformité de la hauteur des motifs sur le moule, provoquant aussi des motifs de résine après impression de hauteur variable.

I.2 Procédé utilisant une couche d'ITO

Un procédé alternatif permettant de contourner les problèmes mentionnés ci-dessus a été proposé et développé par la même équipe [49, 51, 53, 54]. L'idée consiste à introduire un matériau conducteur et transparent en surface du moule afin de faciliter son inspection. L'ITO (Indium Tin Oxide = oxyde d'indium-étain) est un très bon candidat répondant à ces deux critères. Il est déposé à la surface d'un réticule vierge, puis recouvert d'un film d'oxyde de silicium. L'épaisseur de l'oxyde déposé est fonction de la hauteur des motifs souhaitée, puisque les motifs seront

gravés dans cette couche ; mais d'une manière générale, l'épaisseur du film d'oxyde est inférieure à 100-150 nm. Cette épaisseur d'oxyde est suffisamment faible pour que le film conducteur sous-jacent joue son rôle "d'évacuation de charge" lors de l'exposition au faisceau d'électrons. Une fois déposé, l'oxyde est recouvert de résine dans laquelle les motifs sont exposés, par lithographie électronique afin d'atteindre des dimensions inférieures à 100 nm. Les motifs de résine sont ensuite transférés dans la couche d'oxyde par gravure plasma, en s'arrêtant à la couche d'ITO. Un avantage supplémentaire de l'ITO est sa très bonne sélectivité de gravure avec l'oxyde en gravure plasma avec des gaz fluorocarbonés. Il sert donc de couche d'arrêt à la gravure, ce qui garantit un très bon contrôle de la hauteur des motifs finaux.

Ce procédé de fabrication est détaillé Figure 2.2 (a) et un exemple de lignes denses de 100 nm ainsi obtenues [49] est présenté Figure 2.2 (b). Avec ce type de procédé, Dauksher *et al.* [53] ont montré des lignes de 20 nm espacées de 150 nm imprimées dans la résine après l'étape de nanoimpression avec ce type de moule.



(a) Procédé de fabrication (b) Exemple de motifs

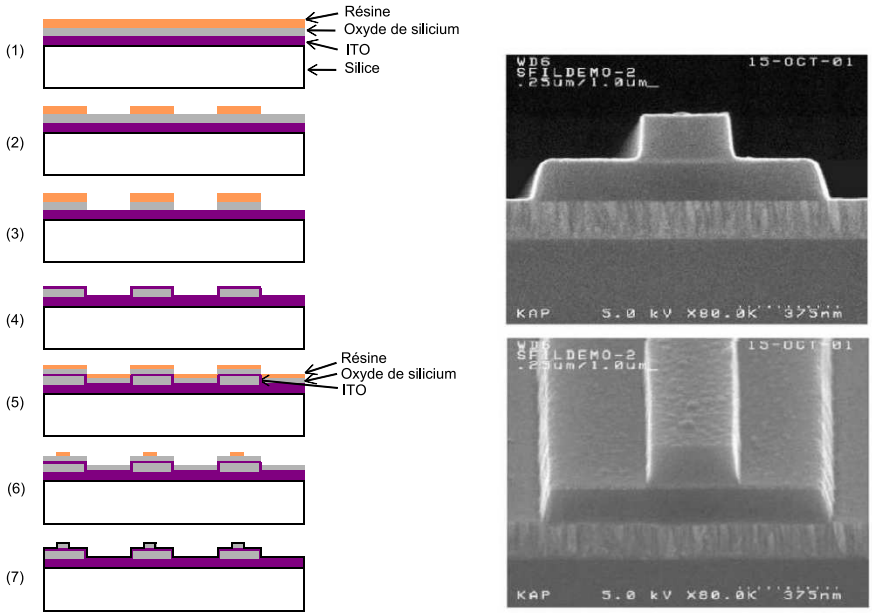
FIG. 2.2 – *(a) Procédé de fabrication de moule utilisant une couche d'ITO : (1) dépôt de films d'ITO, de SiO_2 et de résine ; (2) exposition de la résine par lithographie électronique ; (3) transfert des motifs dans le SiO_2 par gravure sèche en s'arrêtant sur l'ITO ; (4) retrait de la résine. (b) Exemple de motifs obtenus dans le film d'oxyde : lignes denses de 100 nm [49].*

De plus, en répétant successivement les étapes de ce procédé (dépôt, lithographie, gravure), il est possible de fabriquer des moules à plusieurs niveaux [55, 56]. Un exemple d'un tel procédé, ainsi qu'une photo MEB de ce type de moule sont présentés Figure 2.3.

Ces types de moules permettent d'imprimer directement deux niveaux topographiques. Par exemple, les niveaux lignes et vias des interconnexions du procédé dual-damascène (cf. paragraphe III.5 du chapitre 1) sont produits en une seule étape. Johnson *et al.* [55] ont ainsi montré en 2003 des stuctures à 2 niveaux avec des dimensions de 500 nm et 150 nm, pour le premier et deuxième niveau respectivement.

Cependant, l'utilisation de l'ITO nécessite la vérification de plusieurs points [49, 51, 53] :

- Tout d'abord, la résistivité du matériau, qui peut varier suivant les paramètres de dépôt, doit être la plus faible possible afin de garantir une bonne évacuation des charges lors de l'écriture électronique et de l'observation post-fabrication. Par exemple, un recuit à 300°C ($\approx$ 573 K) permet de réduire la résistivité de l'ITO de 0.1 après dépôt à $2*10^{-6}$ Ω.m [53] (à titre de comparaison, les résistivités du cuivre et du SiO_2 sont respectivement égales à $1.7*10^{-8}$ Ω.m et 10^{12} Ω.m).



(a) Procédé de fabrication (b) Exemple de motifs

FIG. 2.3 – *(a) Procédé de fabrication de moule à deux niveaux en répétant successivement les étapes de (1) dépôt de films d'ITO, d'oxyde et de résine, (2) exposition de la résine par lithographie électronique, (3) transfert des motifs dans l'oxyde par gravure. (b) Exemple de moule à deux niveaux ainsi fabriqué [55].*

- D'autre part, l'empilement ITO/oxyde doit être suffisamment transparent dans la gamme de longueurs d'ondes de 365 à 453 nm pour permettre la photo-polymérisation de la résine. Des mesures de transmission de films d'ITO d'épaisseur comprise entre 40 et 80 nm montrent que le coefficient de transmission de l'ITO est compris entre 77 et 85 % [53, 57].
- Afin de garantir une lithographie correcte, il est par ailleurs nécessaire que l'empilement ITO/oxyde soit compatible avec le système de focalisation de l'outil d'exposition (il doit être suffisamment réfléchissant à la longueur d'onde du laser de focalisation) [58].
- La sélectivité de gravure entre la résine et l'oxyde doit être suffisamment élevée pour permettre un bon transfert des motifs.
- L'ITO se retrouvant à nu en fond des motifs dans le moule, et donc en surface des motifs imprimés, il doit présenter une rugosité de surface la plus faible possible.
- L'ITO doit aussi présenter une force d'adhésion avec le SiO_2 (du substrat et de la couche déposée par dessus) suffisamment grande pour éviter tout arrachage de motifs lors de l'étape de séparation entre le moule et le substrat imprimé.
- Enfin, les conditions de dépôt des films d'ITO et d'oxyde doivent aussi être optimisées de telle sorte que les contraintes (en tension ou en compression) dans les films soient minimisées afin de réduire les erreurs de localisation des motifs sur le moule lors de sa fabrication.

Les équipes des laboratoires Motorola et de l'Université du Texas à Austin ont montré que ce procédé ITO/oxyde répond au problème d'accumulation de charges : il a été vérifié que l'ITO permet de dégager les charges lors de l'étape de lithographie électronique [49] et l'inspection

des moules fabriqués selon la filière ITO est facilitée par un meilleur contraste. Cette technique présente cependant des limitations, par exemple lorsque le mesa du moule est gravé : l'effet d'accumulation de charges réapparaît au bout d'un certain temps, suggérant que l'ITO se charge progressivement sans pouvoir se décharger [33, 58]. Il semblerait donc que l'ITO ne puisse pas complètement résoudre les problèmes liés à l'inspection.

De plus, la chimie utilisée pour déposer la couche anti-adhésive sur le moule requiert la présence de liaisons Si-O pendantes en surface du moule. Ce type de liaisons ne se trouve pas en surface de l'ITO. Ainsi, lorsque l'oxyde est gravé, l'ITO se retrouve à nu en fond des motifs et dans les zones sans motifs, surfaces sur lesquelles la couche anti-adhésive ne peut se greffer correctement. Une étude sur la compatibilité de l'ITO avec la couche anti-adhésive [53] vérifie que son adhérence est réduite sur une surface d'ITO par rapport à une surface de SiO_2. Les auteurs montrent même que la résine reste collée sur le moule à l'étape de séparation [59]. Le problème a été contourné en déposant une couche de 5 nm de SiO_2 sur le moule fini afin d'encapsuler l'ITO. Cependant, cette solution ne peut être utilisée à long terme car le dépôt de SiO_2 induit une perte de côte, et donc un mauvais contrôle des dimensions. Tant que cette question n'est pas résolue, ce procédé d'ITO ne paraît pas être une solution satisfaisante.

I.3 Procédé utilisant du HSQ

Un troisième type de procédé de fabrication de moule a été proposé [59] pour réduire le nombre d'étapes du procédé décrit précédemment. Ce procédé utilise l'Hydrogen SilesQuioxane (HSQ) comme résine. Cette résine, initialement proposée comme diélectrique à faible permitivité [60], a aussi été utilisée pour la lithographie électronique, et a permis de réaliser des motifs de très petites dimensions : des lignes isolées de 20 nm en 1998 [61], puis des lignes inférieures à 10 nm [62, 63]. L'utilisation de cette résine permettrait ainsi d'obtenir des moules de très grande résolution. De plus, après un recuit à 450 °C ($\approx$ 723 K) pendant 30 minutes, cette résine tend à se transformer en oxyde de silicium [64]. Utilisée directement sur un substrat recouvert d'ITO afin de conserver un film conducteur, les étapes de dépôt et de transfert des motifs dans l'oxyde sont ainsi éliminées. Le procédé est résumé Figure 2.4. De la même manière, ce procédé peut être utilisé pour fabriquer des moules à plusieurs niveaux, toujours en réduisant le nombre d'étapes.

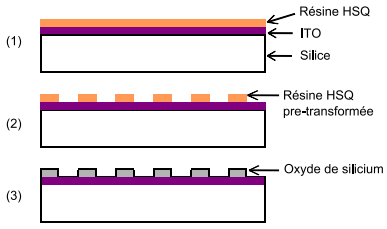


FIG. 2.4 – *Procédé de fabrication de moule utilisant du HSQ : (1) dépôt d'un film d'ITO et de HSQ ; (2) exposition du HSQ par lithographie électronique ; (3) recuit transformant le HSQ en oxyde de silicium.*

Cependant, avec ce procédé, il est nécessaire de conserver l'étape de dépôt de 5 nm de SiO_2 en surface tant que la problématique sur le greffage de la couche anti-adhésive sur l'ITO n'a pas été résolue. Par ailleurs, le HSQ étant naturellement poreux [65], il est fortement possible que la résine diffuse dans la matrice du HSQ lors de l'étape d'impression. Il est donc nécessaire, lors du développement de cette filière, d'évaluer la densification du HSQ. Enfin, ce procédé soulève le

problème du "top rounding" : les sommets des motifs de HSQ lithographiés sont arrondis. Ainsi, lors du pressage avec ce type de moule, l'épaisseur de résine résiduelle en fond de motif ne sera pas uniforme dans un motif car l'arrondi sera reproduit, ce qui complique l'étape de transfert conforme. Nous voyons clairement que de nombreux points clé doivent encore être résolus avant d'utiliser cette méthode pour fabriquer des moules pour l'UV-NIL.

I.4 Conclusion

Dans cette section, nous avons passé en revue les différentes approches rapportées dans la littérature pour fabriquer des moules UV-NIL. Ces approches doivent satisfaire de nombreuses exigences (moule transparent, motifs tridimensionnels sur la face active, faible rugosité des flancs de motifs, moule 1X, inspection et réparation aisées, bonne adhérence de la couche anti-adhésive). Chacune de ces approches présente des avantages et des contraintes à la fois sur la méthode de fabrication et sur son utilisation finale. Le procédé utilisant un masque dur de chrome est actuellement le procédé le plus répandu et le plus étudié car, même si l'inspection de ces moules reste délicate, c'est celui qui satisfait le mieux les critères de transparence, de forme des motifs, de rugosité de flanc et en fond des motifs, et d'adhésion de la couche anti-adhésive.

La fabrication des moules UV-NIL a été étudiée dans le cadre de cette thèse pour plusieurs raisons. Tout d'abord, la fabrication de moules UV-NIL n'étant pas encore mature, peu de fabricants de masques en produisent, ou à des coûts très élevés, et sans garantie sur les dimensions critiques. Ensuite, l'UV-NIL étant au stade de recherche et développement, l'autonomie sur la fabrication des moules permet une plus grande flexibilité et réactivité, facilitant ainsi l'étude du procédé de nanoimpression.

C'est dans ce contexte que nous avons développé deux techniques de fabrication de moules sur substrats de silice fins : la filière "chrome" sur silice et une filière alternative. La filière "chrome" que nous avons développée suit le principe décrit au paragraphe I.1 de ce chapitre et la filière alternative est proche de la filière ITO décrite précédemment : un matériau X est déposé en surface du moule et les motifs de résine sont transférés dans ce matériau. Ce matériau X doit donc être choisi notamment pour ses propriétés de transmission et de résistance à la gravure. La filière "chrome" permettant l'obtention de motifs de meilleure qualité que la filière alternative, nous détaillerons seulement l'optimisation de ce procédé dans ce chapitre. Des détails techniques sur le développement de la filière alternative de fabrication de moules sont reportés en Annexe B.

II La filière "chrome" sur silice développée

Le procédé "chrome" développé au laboratoire sur des substrats de silice suit le principe décrit au paragraphe I.1 de ce chapitre, auquel nous avons intégré la combinaison de deux étapes lithographiques : la lithographie optique et la lithographie électronique. Les procédés de lithographie électronique et de gravure de substrats isolants ne faisant pas partie des procédés établis en salle blanche du CEA-LETI, nous avons dû optimiser ces deux étapes critiques. Dans cette section, nous allons détailler les différentes étapes technologiques du procédé chrome, soit : le choix du substrat, le dépôt du chrome, les lithographies électronique et optique, la gravure du chrome et la gravure de la silice. Nous détaillerons les différentes optimisations apportées, précisant ainsi les enjeux de chaque étape.

II.1 Le substrat

Les substrats sur lesquels nous avons travaillé sont des substrats de silice fondue de la société SPC Goodwill, présentant les spécifications suivantes :

Diamètre	100 mm
Epaisseur	625 μm $\pm$ 30 μm
Planéité	<10 μm
Faces polies	2
Transmission	plus de 90 % à partir de 230 nm
Résistivité	1x10^{20} Ω.m

TAB. 2.1 – *Spécifications des substrats de silice fondue.*

Ce type de substrat a été choisi parce que ses dimensions sont adaptées au premier équipement d'UV-NIL disponible au laboratoire, l'EVG620. D'autre part, la gravure des substrats isolants étant critique dans notre procédé et peu maîtrisée dans notre environnement technologique, nous avons préféré débuter avec des subtrats fins afin de limiter leur influence sur la gravure.

La transmission de ce matériau a été vérifiée expérimentalement avec un spectromètre dans l'intervalle 200-600 nm afin de s'assurer de la transparence de ces moules aux UV et plus particulièrement dans la gamme de longueurs d'onde émises par les lampes à mercure des presses UV-NIL (large spectre entre 365 nm et 435 nm supperposé à des raies plus intenses à 365, 405 et 435 nm). Les spectres de la Figure 2.5 présentent deux mesures obtenues sur deux substrats différents, sur des gammes de longueurs d'onde différentes : 200-400 nm et 300-600 nm. Il met en évidence que sur la gamme de longueurs d'onde qui nous intéresse, environ 93 % de l'intensité lumineuse est transmise.

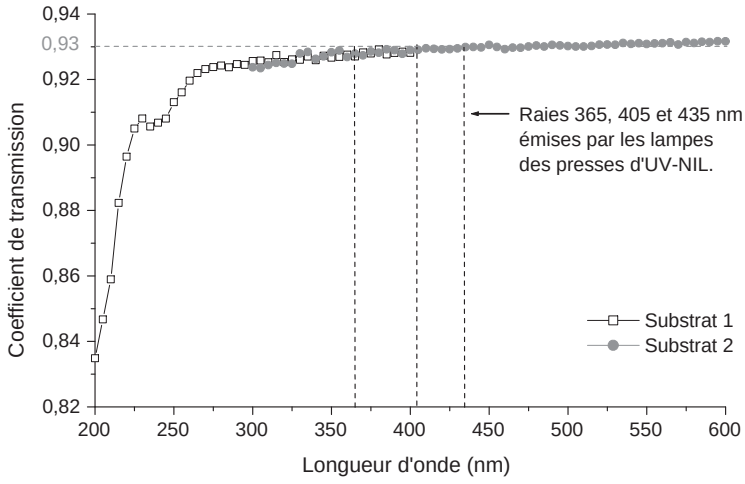


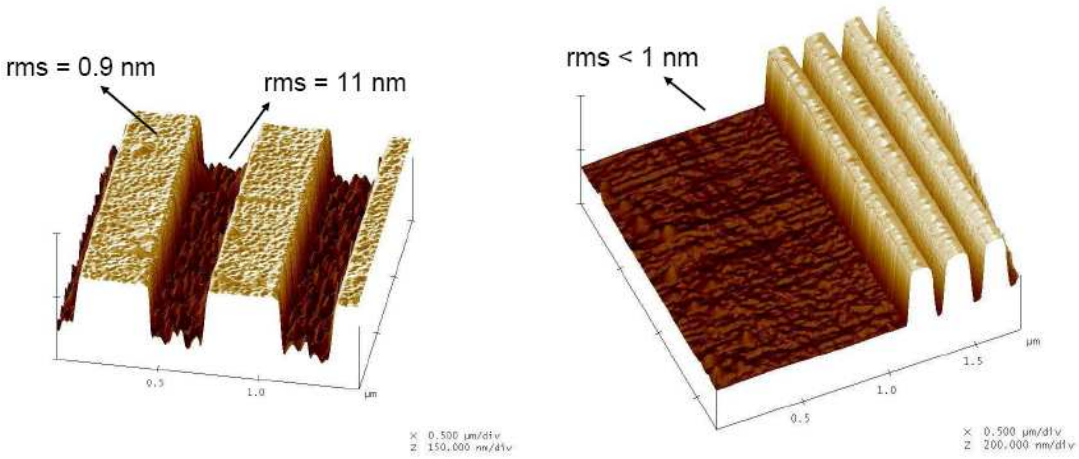
FIG. 2.5 – *Spectres de transmission de deux substrats de silice fondue.*

Ces substrats répondent donc aux critères de transparence requis pour démarrer le développement des procédés de fabrication de moule. Ils sont ensuite recouverts d'un film de chrome de 20 nm d'épaisseur. Ce film sert à évacuer les charges accumulées lors de la lithographie électronique et il est utilisé comme un masque de gravure lors du transfert des motifs dans le substrat.

Au CEA-LETI, le chrome peut être déposé par pulvérisation cathodique ou par évaporation. Nous avons choisi le dépôt par pulvérisation cathodique car cette méthode permet une meilleure adhérence sur la silice. En pulvérisation cathodique, le substrat et la cible (ici, une plaque de chrome de quelques millimètres d'épaisseur) sont disposés sur deux plans parallèles. La source, placée à la cathode, est bombardée par des ions inertes (argon). Les atomes de la source sont alors arrachés mécaniquement et projetés vers le porte-substrat porté à une température donnée. Il se produit alors une condensation des atomes sur le substrat.

La qualité du mince film de chrome obtenu par pulvérisation cathodique dépend essentiellement de la température du substrat, mais aussi des caractéristiques du bâti de pulvérisation utilisé (distance interélectrodes, tension de polarisation, pression dans le bâti, nature des ions inertes utilisés, etc.). A titre d'exemple, nous avons utilisé deux bâtis (le Nordiko 2550 et l'Alcatel SCM600) et constaté une importante différence de rugosité de surface en fond des motifs gravés comme le montrent les Figures 2.6 (a) et (b). En effet, en utilisant le bâti de dépôt Nordiko, nous obtenons des rugosités de surface de 11 nm en fond de ligne. En revanche, avec le bâti de dépôt Alcatel, la rugosité de la surface gravée est proche de 1 nm. Un dépôt de chrome non uniforme avec le bâti Nordiko pourrait expliquer cette importante rugosité de surface dans les zones gravées. En effet, des résidus de chrome en îlots après la gravure du film peuvent provoquer un "micro-masquage" qui se traduit par une forte rugosité de la surface gravée.

Soulignons que ce paramètre est d'une grande importance dans notre application puisque la rugosité en fond des motifs du moule sera reportée sur le sommet des motifs imprimés. Nous avons donc déposé par la suite des films de 20 nm de chrome dans le bâti Alcatel.



(a) Bâti de dépôt Nordiko (b) Bâti de dépôt Alcatel

FIG. 2.6 – *Images AFM de lignes gravées dans la silice en utilisant du chrome déposé dans deux bâtis de pulvérisation cathodique différents.*

II.2 L'étape lithographique

La lithographie optique et la lithographie électronique sont combinées sur nos moules afin d'obtenir à la fois des motifs de grande résolution (en lithographie électronique) et des motifs de dimensions micrométriques (en lithographie optique). En effet, une seule étape de lithographie électronique n'est pas envisageable car les temps d'écriture seraient anormalement élevés pour recouvrir un moule de 100 mm de diamètre. Cette combinaison de deux techniques de lithographie pour un même niveau est communément appelée la "lithographie hybride". Nous allons détailler dans ce paragraphe ces deux techniques ainsi que les optimisations développées.

II.2.1 La lithographie électronique

La lithographie électronique permet d'obtenir des motifs de très petites dimensions. De plus, étant une technique de lithographie sans masque, il est plus facile, plus rapide et moins coûteux de modifier le dessin (ou "layout") du moule qu'en lithographie optique.

L'outil d'exposition électronique que nous avons utilisé est le VISTEC VB6 UHR (Ultra-High Resolution). Il s'agit d'un outil d'exposition à faisceau gaussien, qui dispose d'une tension d'accélération pour extraire les électrons de 100 kV. Le diamètre du faisceau est d'environ 5 nm. Pour toutes les expositions, nous avons utilisé un courant de 0,25 nA et un pas d'exposition (Beam Step Size : BSS) fixé à 5 nm. Tiron *et al.* [66] et Mollard *et al.* [64] ont déjà démontré la faisabilité des motifs de très grande résolution avec cet outil d'exposition et une résine de type HSQ : des plots de 20 nm et des lignes isolées de 20 nm respectivement.

Afin d'obtenir une bonne adhérence des motifs de résine développés sur le film de chrome, le substrat est recuit en étuve pendant 30 minutes à 150 °C ($\approx$ 423 K) avant le dépôt de la résine. La sous-couche vue par la résine étant métallique, aucun promoteur d'adhérence n'est utilisé. La résine utilisée est une résine à amplification chimique de tonalité négative de Sumitomo Chemicals : la NEB22 . Elle est déposée par centrifugation puis recuite avec des procédés standards de telle sorte que l'épaisseur après recuit soit de 180 nm. Après exposition, la résine est recuite, ce qui active la réaction d'amplification chimique. Plus la température de recuit est élevée, plus cette réaction sera intensifiée, ce qui se traduit par des lignes élargies dans le cas de résines à tonalité négative. La résine est ensuite révélée, rincée et enfin recuite pour durcir les motifs de résine ainsi obtenus.

La largeur de la ligne finale est dépendante de la sensibilité de la résine, de l'énergie apportée par le faisceau d'électrons (appelée dose d'exposition), de la nature du substrat, de l'intervalle entre les pas d'insolation ainsi que des temps et températures des différents recuits. Les conditions expérimentales utilisées pour le dépôt de résine, les différents recuits et le développement sont des conditions d'utilisation standard de cette résine sur des substrats de silicium. Il est cependant nécessaire d'ajuster la dose d'exposition au type de substrat utilisé afin d'obtenir des lignes de largeur égale à leur largeur théorique. Pour cela, nous avons fait varier la dose d'exposition de 120 μC/cm^2 à 210 μC/cm^2, mesuré la largeur de différentes lignes caractéristiques et comparé cette largeur à la largeur visée. La dose optimale est la dose pour laquelle la largeur mesurée expérimentalement correspond à la largeur théorique. Les différents motifs étudiés sont : des réseaux de lignes dont la largeur de la ligne est égale à la largeur de l'espace entre les lignes (c'est ce que nous appelons des "lignes isodenses") de 100 nm et 75 nm et des lignes isolées de 100 nm, 75 nm, 60 nm, 50 nm et 40 nm. Le résultat de ces mesures est résumé sur le graphique de la Figure 2.7.

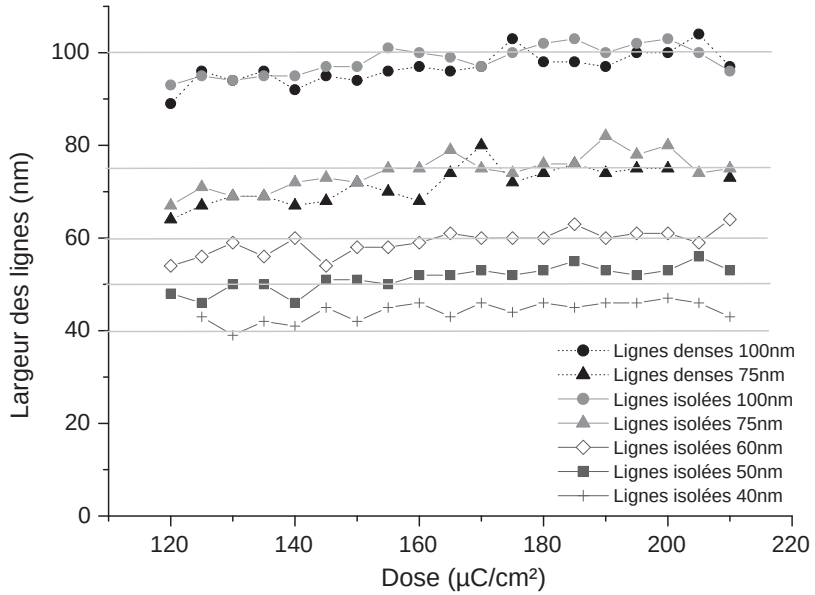


FIG. 2.7 – *Détermination de la dose d'exposition optimale en comparant les largeurs des lignes expérimentales, mesurées avec un CD-SEM, aux largeurs de lignes théoriques.*

Ce graphique montre un comportement plutôt inhabituel en ce qui concerne la dose optimale :

- Les lignes denses et les lignes isolées ont la largeur visée à la même dose d'exposition alors qu'en général, sur substrat de silicium, la dose optimale pour les lignes denses est plus faible d'environ 30 μC/cm^2 par rapport aux lignes isolées.
- D'autre part, la dose optimale, proche de 180 μC/cm^2, est plus élevée que celle habituellement utilisée avec des conditions opératoires similaires sur substrat de silicium (environ 100 μC/cm^2).
- Enfin, la fenêtre de procédé disponible est très large. En effet, dans la gamme étudiée de 120 à 210 μC/cm^2, la largeur de toutes les lignes varie de moins de 10%. Une fenêtre de procédé aussi large est inhabituelle en lithographie électronique avec cette résine sur silicium, en particulier pour des lignes sub-50 nm [67].

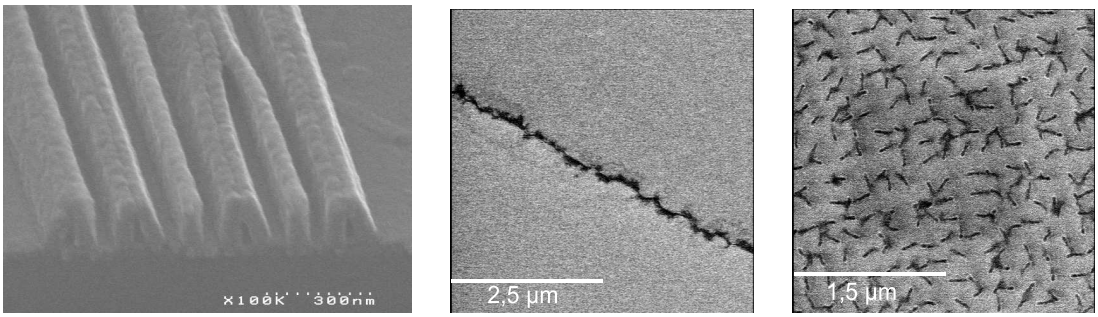
Dans cette large gamme, la dose de travail a été choisie à 180 μC/cm^2. Les photos MEB de la Figure 2.8 présentent quelques exemples de motifs obtenus après une exposition avec cette dose.



(a) Lignes isodenses de 100 nm (b) Ligne isolée de 40 nm (c) Plots de 100 nm espacés de 150 nm

FIG. 2.8 – *Exemple de motifs obtenus dans la résine NEB22 par lithographie électronique sur des substrats de silice recouverts de chrome.*

Cependant, avec les paramètres adoptés pour ce procédé, il ne nous a pas été possible d'obtenir des motifs de dimensions inférieures à 50 nm. Quelques exemples de motifs de dimension inférieure à 50 nm sont reportés Figure 2.9. Après le développement, la hauteur de la résine est proche de 140 nm. Avec de telles épaisseurs, il est difficile d'éviter l'effondrement des motifs sub-50 nm, le facteur d'aspect étant proche de 3. Une solution pour obtenir ces motifs de petite dimension serait alors de diminuer l'épaisseur de résine initiale. Cependant, la réduction de l'épaisseur de résine n'est pas possible, une telle épaisseur étant nécessaire pour graver le chrome sous-jacent.



(a) Lignes isodenses de 50 nm (b) Ligne isolée de 30 nm (c) Plots de 50 nm espacés de 150 nm

FIG. 2.9 – *Limite en résolution de notre procédé lithographique.*

II.2.2 Combinaison avec une lithographie optique

La combinaison d'une étape de lithographie optique avec la lithographie électronique permet d'obtenir sur les moules des motifs de dimensions variées, micrométriques et nanométriques. Cette combinaison est couramment réalisée au CEA-LETI avec la Sumitomo NEB22 pour des applications de recherche et développement. De façon générale, une fois la résine déposée sur les plaquettes, elle est d'abord exposée par lithographie électronique, puis les plaquettes sont directement transférées sur un outil de lithographie optique par projection fonctionnant à 248 nm, et enfin elles sont développées. Tous les motifs sont donc définis dans la même couche de résine.

Dans notre cas, les moules sont des plaquettes de 100 mm de diamètre, dont l'épaisseur est inférieure à celle des plaquettes de 200 mm. Ces substrats trop fins ne peuvent pas être exposés par un outil de lithographie DUV car la marge de distance focale n'est pas suffisante pour focaliser l'image sur ces substrats. Le seul moyen de procéder à une lithographie optique est l'utilisation d'un outil de lithographie contact, le Karl Süss MA8, fonctionnant avec une lampe à mercure large bande (λ comprise entre 365 et 435 nm).

Les résines couramment utilisées avec ces équipements sont déposées avec une épaisseur supérieure à 1 μm. En combinant la lithographie électronique et la lithographie optique, l'épaisseur de résine est alors hétérogène sur la surface de la plaquette. Or, le retrait de la résine après l'ouverture du masque dur de chrome est effectué par un plasma d'oxygène pur, qui grave le chrome. Avec des épaisseurs de résine différentes sur la plaquette, les motifs de chrome recouverts d'une faible épaisseur de résine (typiquement les motifs obtenus par lithographie électronique) seront donc altérés par cette étape de retrait de la résine. Il est donc nécessaire de procéder à la lithographie optique avec un film de résine de 180 nm d'épaisseur. Nous avons donc décidé d'utiliser la NEB22, déposée dans les même conditions opératoires.

La NEB22 est sensible à la raie d'insolation 248 nm, mais elle est très peu sensible à 365 nm. Les conditions expérimentales du procédé lithographique ont donc dû être optimisées (temps d'exposition, température de recuit, durée du développement) pour pouvoir procéder à cette lithogaphie. De ce fait, il est impossible de combiner la lithographie optique et la lithographie électronique dans un seul film de résine. Nous procédons donc de la manière suivante :

- Dépôt de NEB22, exposition par lithographie contact avec un procédé lithographique optimisé.
- Dépôt de NEB22, exposition par lithographie électronique et développement standard.

La lithographie optique est réalisée en premier afin d'éviter l'altération des motifs obtenus par lithographie électronique lors du deuxième dépôt de la résine ou du deuxième développement.

II.2.3 Paramètres des procédés lithographiques

Le développement du procédé de lithographie électronique et de lithographie contact sur substrat isolant avec la NEB22 nous a permis d'obtenir sur un même moule des motifs de tailles très variées, de 60 nm à 60 μm, avec une épaisseur de résine uniforme sur tout le moule. Les conditions expérimentales permettant d'obtenir ce résultat sont résumées Tableau 2.2. La photo de la Figure 2.10, obtenue par microscopie optique, présente un exemple de motifs obtenus par combinaison des deux techniques de lithographie.

Ces motifs de résine, de dimensions contrôlées, peuvent maintenant être transférés dans le masque dur de chrome puis dans la silice.

Etape technologique	Lithographie électronique	Lithographie optique
Dépôt de résine (NEB22)	4400 rpm - 30 s	4400 rpm - 30 s
Recuit après dépôt (PAB)	110 °C - 120 s	110 °C - 120 s
Dose d'exposition	180 μC/cm^2	6 J/cm^2 à λ=365 nm
Recuit après exposition (PEB)	90 °C - 60 s	90 °C - 60 s
Développement	MF702 - 60 s	1/2 MF702 1/2 eau - 180 s
Recuit final	110 °C - 60 s	200 °C - 120 s

TAB. 2.2 – *Conditions expérimentales des lithographies électronique et optique optimisées sur substrat de silice recouvert de chrome. (90 °C ≈ 363 K, 110 °C ≈ 383 K, 200 °C ≈ 473 K, et 4400 rpm ≈ 461 rad/s.*

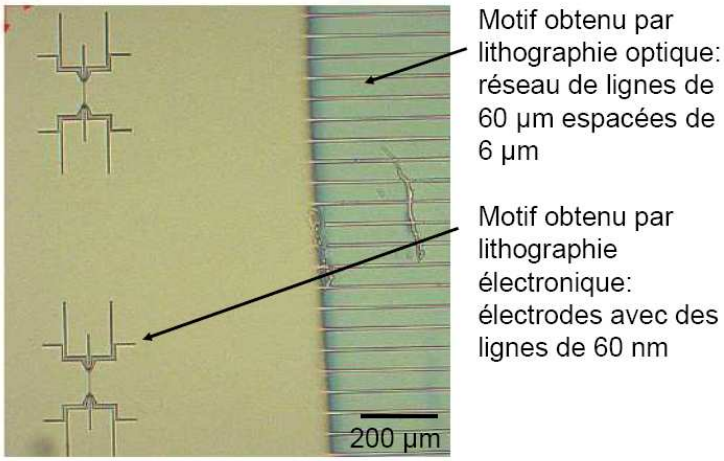


FIG. 2.10 – *Motifs obtenus dans 180 nm de résine NEB22 par combinaison de lithographie électronique et de lithographie optique sur un substrat de silice recouvert de chrome.*

II.3 La gravure du chrome et de la silice

II.3.1 Généralités sur la gravure par plasma

Les motifs lithographiés sont successivement transférés dans les films de chrome et de silice par gravure plasma. En raison des très faibles épaisseurs mises en jeu pendant notre procédé et du caractère isolant du substrat de silice, le choix de la méthode de gravure plasma et du réacteur adéquat était un point crucial. Nous avons donc utilisé un réacteur de gravure à couplage inductif (ou ICP : Inductively Coupled Plasma), où le flux et l'énergie des ions sont contrôlés indépendamment : le flux des ions est contrôlé par la puissance injectée dans la source inductive (que nous appelerons par la suite la puissance source ou P_{source}) ; et l'énergie des ions est contrôlée par une puissance appliquée à l'électrode du porte-substrat (que nous appellons communément la puissance de polarisation ou $P_{polarisation}$).

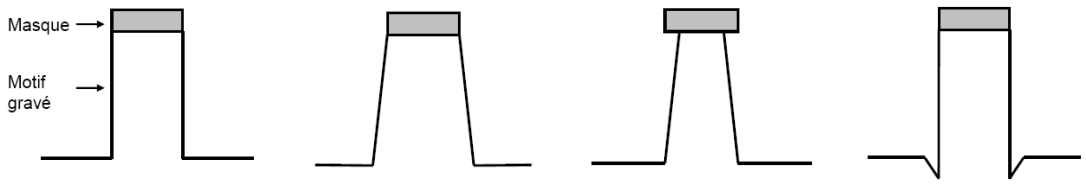
Ce contrôle indépendant du flux et de l'énergie des ions permet de décorréler les composantes chimiques et physiques de la gravure. En effet, la gravure par plasma est généralement considérée comme la résultante d'une composante chimique et d'une composante physique :

- La **composante chimique**, contrôlée par la **puissance source**, est le résultat de la réaction chimique qui se produit entre les **espèces neutres** du plasma et le substrat à graver. Elle induit donc une gravure isotrope (qui se produit à la même vitesse dans toutes les directions).
- La **composante physique**, contrôlée par la **puissance de polarisation**, est le résultat de la collision entre ions énergétiques du plasma et les atomes de la surface à graver. Ces derniers, lorsqu'ils ont gagné assez d'énergie lors de l'impact ionique, peuvent alors quitter la surface de l'échantillon. C'est ce que nous appelons la pulvérisation physique par **bombardement ionique**. Ce bombardement ionique permet d'accélérer les cinétiques de gravure engagées par la composante chimique et favorise une gravure verticale, communément appelée anisotrope.

Un paramètre de gravure important lié à ces deux composantes est la sélectivité de gravure. La sélectivité de gravure est le rapport entre la vitesse de gravure du masque et celle du matériau à graver. Une grande sélectivité de gravure est donc très souvent recherchée pour obtenir des motifs les plus profonds possibles, sans que le masque ne soit altéré.

Enfin, la qualité de la gravure est déterminée par la caractérisation des profils des motifs gravés. Le profil de gravure idéal est le profil anisotrope, schématisé sur la Figure 2.11 (a). Mais la gravure plasma, dans certaines conditions, peut engendrer des défauts de gravure. Quelques uns de ces défauts sont décrits ci-après :

- L'apparition d'une **pente** dans les motifs (voir Figure 2.11 (b)) provient souvent de la formation d'une couche constituée des produits de gravure peu volatils qui se redéposent sur le masque en cours de gravure. Cette couche est couramment appelée "couche de passivation". La valeur de la pente est contrôlée par la chimie du plasma, et donc par la puissance source.
- La gravure sous le masque ou "**undercut**" (voir Figure 2.11 (c)) est provoquée par l'attaque chimique des espèces neutres réactives, et est donc régie par la puissance source. Elle est due à l'absence de couche de passivation.
- Le "**micro-trenching**" (voir Figure 2.11 (d)) est un défaut de gravure se produisant au pied des motifs. Il dépend de plusieurs facteurs, et a donc de nombreuses origines, mais il est principalement dû à l'action du bombardement ionique.



(a) Anisotropie (b) Pente (c) Undercut (d) Micro-trenching

FIG. 2.11 – *Schémas représentant différents profils de gravure.*

II.3.2 La gravure du chrome

La gravure du chrome par plasma chlorés et oxygénés a commencé à être utilisé en 1976 alors que jusque là, le chrome était gravé par voie humide dans une solution d'acide de nitrate d'ammonium cerique [68]. L'inconvénient majeur de la gravure par voie humide est le mauvais contrôle dimensionnel pendant la gravure pour des motifs de dimensions inférieures à environ 2 μm, à cause de son caractère isotrope.

Une étude plus approfondie a été menée en 1980, avec l'examen de nombreuses chimies de plasma [69]. Dans cette analyse, le rôle primordial de l'oxygène pendant la gravure du chrome a été démontré et le mécanisme réactionnel suivant a été proposé : les gaz réactionnels (à base d'oxygène et de chlore) sont dissociés dans le plasma en espèces neutres réactives (O^* et Cl^*) et réagissent avec le chrome pour former du CrO_2Cl_2, produit de gravure volatil (équation 2.1).

$$Cr + 2\ O^* + 2\ Cl^* \rightarrow CrO_2Cl_2 \tag{2.1}$$

Cependant, ces espèces réactives réagissent aussi avec la résine, principalement composée de carbone et d'oxygène pour former des composés du type CO_X et CCl_4, composés eux aussi volatils. Il est donc nécessaire d'utiliser des paramètres de gravure qui induisent une grande sélectivité de gravure entre la résine et le chrome.

L'ouverture du masque dur de chrome a été effectuée dans la LAM Research Corporation 9400C, bâti de gravure plasma à couplage inductif, avec les conditions de gravure décrites Tableau 2.3 :

Flux Cl_2 (sccm)	Flux O_2 (sccm)	Puissance source (W)	Puissance de polarisation (W)	Pression (mTorr)	Temps (s)
75	25	400	40	75 ($\approx$ 10 Pa)	35

TAB. 2.3 – *Paramètres expérimentaux pour l'ouverture du masque dur de chrome. (sccm : Standard Cubic Centimeter per Minute)*

La Figure 2.12 présente une photo MEB de coupe après la gravure du chrome. Cette photo montre que dans ces conditions de gravure, des lignes isodenses de 100 nm ont une largeur de 95 nm avec une période de 200 nm.

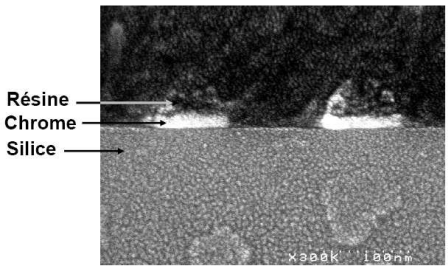


FIG. 2.12 – *Photo MEB de coupe de lignes isodenses de 100 nm transférées dans le masque dur de chrome.*

II.3.3 Gravure de la silice

Les mécanismes de gravure du SiO_2 ont été largement étudiés, l'oxyde de silicium ayant pendant longtemps été utilisé comme oxyde de grille des transistors. Nos substrats sont des substrats de silice fondue, de même composition que l'oxyde de silicium, mais de structure cristalline différente. Nous nous basons alors sur les mécanismes de gravure déterminés pour le SiO_2 pour analyser nos résultats et déterminer le point de fonctionnement qui nous permettra de nous rapprocher au mieux du profil de gravure anisotrope.

L'oxyde de silicium SiO_2 est généralement gravé avec des plasmas fluorocarbonés du type C_XF_Y. Les espèces réactives du plasma (F, CF_X) réagissent avec le SiO_2 pour former des composés volatils du type SiF_X, SiO_XF_Y, CO, CO_2 ou COF_X. Grâce au contrôle indépendant de l'énergie des ions et de la puissance injectée dans la source des réacteurs ICP, trois régimes de gravure ont été mis en évidence et sont en compétition lors de la gravure verticale de motifs de SiO_2 ou de films de SiO_2 sans motifs [70] :

- En dessous d'un certain seuil de puissance de polarisation (qui dépend du bâti utilisé), l'assistance ionique est trop faible et un dépôt de polymère (aussi appelé couche de passivation) se forme et croît sur le SiO_2.
- Au dessus de ce seuil, nous sommes en régime de "suppression de dépôt" : il y a compétition entre gravure par bombardement ionique et dépôt de polymère. Dans ce régime, l'énergie incidente sur la surface est suffisante pour briser les liaisons Si-O et libérer des atomes d'oxygène qui réagissent avec les radicaux CF_X.
- Enfin, le troisième régime a lieu lorsque le bombardement ionique est suffisamment énergétique. Alors, la vitesse d'érosion du polymère est supérieure à la vitesse de dépôt, ce qui empêche la croissance du film fluorocarboné en surface. La vitesse de gravure atteint un régime où elle ne dépend plus que du flux énergétique à la surface, régime dans lequel la gravure est essentiellement assistée par les ions.

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats de l'optimisation du procédé de gravure de la silice. La silice est gravée dans le même bâti de gravure que celui utilisé pour l'ouverture du masque dur, avec du CF_4, C_4F_8 et de l'Argon. Les gaz fluorocarbonés sont nécessaires à l'attaque chimique de la silice, comme nous venons de le voir, et l'argon apporte l'énergie nécessaire au bombardement ionique. Nous avons alors fait varier les puissances de polarisation et source, ainsi que le flux de C_4F_8. Nous montrerons alors le point de fonctionnement choisi à partir de ces études.

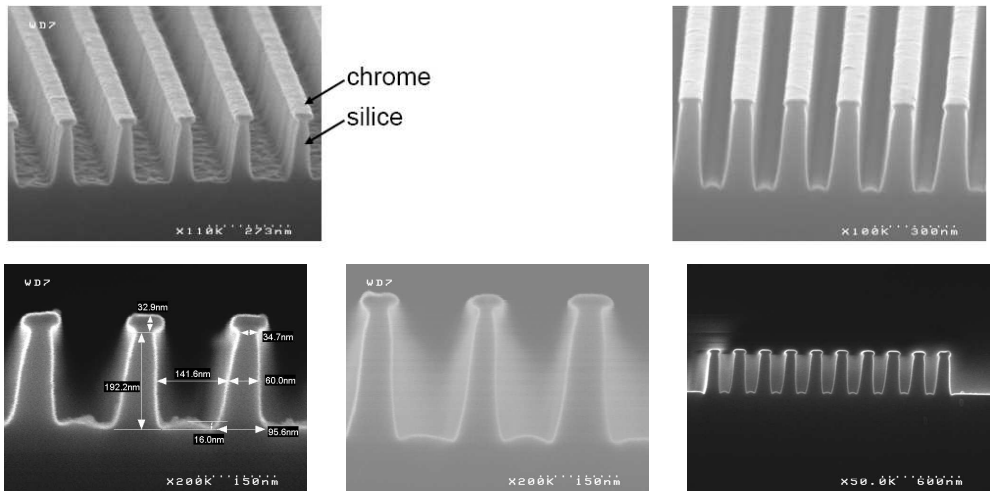
II.3.3.1 Variation de la puissance de polarisation

Nous avons fait varier la puissance de polarisation entre 35 W et 70 W, les autres conditions opératoires du plasma étant données dans le Tableau 2.4.

Flux CF_4 (sccm)	Flux Ar (sccm)	Flux C_4F_8 (sccm)	Pression (mTorr)	Puissance source (W)	Temps (sec)
30	75	5	5 ($\approx$ 0.7 Pa)	250	180

TAB. 2.4 – *Paramètres de gravure utilisés lors de la variation de la puissance de polarisation.*

La Figure 2.13 présente les photos MEB des lignes isodenses de 100 nm (lignes de 100 nm espacées de 100 nm) gravées selon ces conditions. Pour toutes les photos MEB présentées dans cette étude, les motifs observés sont des motifs gravés dans la silice avant que le masque dur ne soit retiré. Les variations de la vitesse de gravure et de l'undercut avec la puissance de polarisation, mesurées grâce à l'analyse MEB, sont reportées sur le graphique de la Figure 2.14.



(a) $P_{polarisation}$ = 35 W - P_{source} = 250 W

(b) $P_{polarisation}$ = 50 W - P_{source} = 250 W

(c) $P_{polarisation}$ = 70 W - P_{source} = 250 W

FIG. 2.13 – *Impact de la variation de la puissance de polarisation à puissance source fixée sur le profil des motifs : lignes isodenses de 100 nm.*

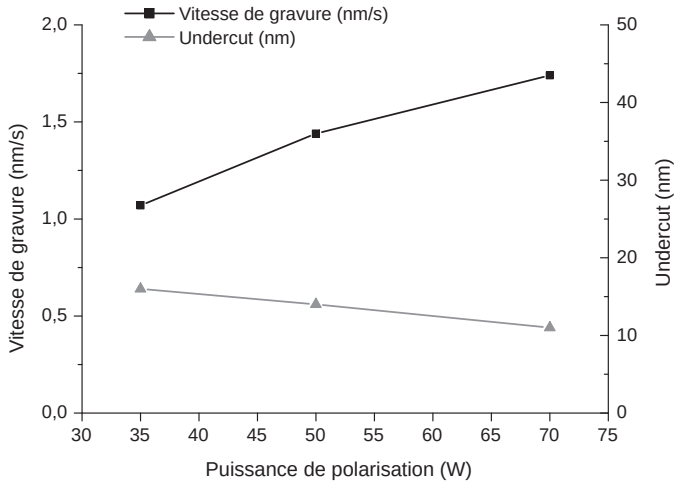


FIG. 2.14 – *Variation de la vitesse de gravure et de l'undercut en fonction de la puissance de polarisation.*

Le graphique de la Figure 2.14 montre que la vitesse de gravure augmente avec la puissance de polarisation. En effet, lorsque la puissance de polarisation augmente, l'énergie des ions bombardant le substrat augmente (la composante physique de la gravure est plus importante), ce qui augmente la vitesse de gravure. Parmi les régimes réactionnels décrits au paragraphe précédent, nous sommes alors soit en régime de suppression de dépôt, soit sans dépôt dans le fond des motifs.

Nous venons de vérifier que la vitesse de gravure verticale des motifs de silice dépend de la compétition entre le dépôt des couches de polymère et le bombardement ionique. La vitesse de gravure latérale des motifs est plus complexe car les flancs des motifs sont peu attaqués par le bombardement ionique vertical. Le graphique de la Figure 2.14 et les photos MEB de la Figure 2.13 montrent que la gravure sous le masque (ou undercut) diminue lorsque la puissance de polarisation augmente. Cette gravure latérale sous le masque est provoquée par l'attaque chimique des espèces neutres réactives (lorsque la composante chimique de la gravure est importante). Lorsque la puissance de polarisation augmente, deux mécanismes entrent en jeu. Les produits de gravure deviennent moins volatils et peuvent se redéposer sur les flancs, les protégeant ainsi d'une attaque latérale. Ensuite, les espèces réactives sont plus consommées en fond de motifs, puisque la vitesse de gravure augmente, et sont donc moins disponibles pour graver latéralement les motifs. Ces deux mécanismes produisent alors le même effet : en augmentant la puissance de polarisation, l'attaque est moins chimique, donc la gravure latérale sous le masque diminue.

II.3.3.2 Variation de la puissance source

Dans un deuxième temps, nous avons fait varier la puissance source entre 250 W et 450 W, à puissance de polarisation constante (35 W). Les autres conditions opératoires du plasma sont identiques à celles de l'étude précédente et sont rappelées dans le Tableau 2.5.

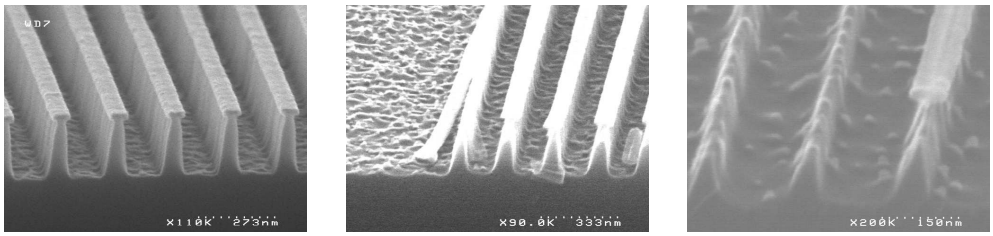
Flux CF_4 (sccm)	Flux Ar (sccm)	Flux C_4F_8 (sccm)	Pression (mTorr)	Puissance de polarisation (W)	Temps (sec)
30	75	5	5	35	180

TAB. 2.5 – *Paramètres de gravure utilisés lors de la variation de la puissance source.*

La Figure 2.15 présente les photos MEB des lignes isodenses de 100 nm gravées selon ces conditions. Les variations de la cinétique de gravure et de l'undercut avec la puissance source, mesurées grâce aux observations MEB, sont reportées sur le graphique de la Figure 2.16.

Les photos MEB de la Figure 2.15 et le graphique de la Figure 2.16 montrent que la vitesse de gravure sous le masque augmente avec la puissance source, jusqu'à un point extrême puisque nous observons un décollement de masque (Figure 2.15 (b) et (c)). En augmentant la puissance source, le taux de dissociation des espèces réactives est plus grand, donc la gravure présente un caractère plus chimique, et donc isotrope. Le phénomène d'undercut s'accentue alors.

Parallèlement, la vitesse de gravure verticale diminue lorsque la puissance source augmente. Dans nos conditions, la vitesse de gravure verticale dépend de l'énergie des ions, qui est proportionnelle à la tension d'autopolarisation ($V_{polarisation}$). Cette tension est elle même donnée approximativement par le rapport de la puissance utilisée pour polariser le substrat ($P_{polarisation}$) sur le courant des ions bombardant le substrat (I_{ions}). Ce courant est lui même proportionnel à la puissance utilisée pour créer le plasma (P_{source}). Il vient alors la relation 2.2 :



(a) $P_{polarisation}$ = 35 W - P_{source} = 250 W (b) $P_{polarisation}$ = 35 W - P_{source} = 350 W (c) $P_{polarisation}$ = 35 W - P_{source} = 450 W

FIG. 2.15 – *Impact de l'augmentation de la puissance source à faible puissance de polarisation sur le profil des motifs : lignes isodenses de 100 nm.*

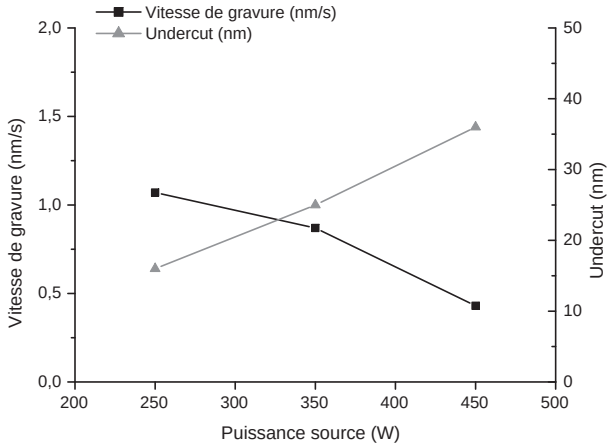


FIG. 2.16 – *Variation de la vitesse de gravure et de l'undercut en fonction de la puissance source, à faible puissance de polarisation.*

$$Vitesse\ de\ gravure \propto V_{polarisation} \propto \frac{P_{polarisation}}{I_{ions}} \propto \frac{P_{polarisation}}{P_{source}} \tag{2.2}$$

Il apparaît donc qu'à puissance de polarisation constante, l'énergie des ions et donc la vitesse de gravure verticale diminuent quand la puissance source augmente, ce qui est en adéquation avec nos observations.

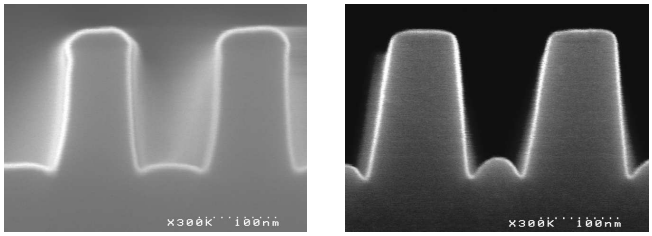
II.3.3.3 Diminution de la puissance source à forte puissance de polarisation

Il semblerait, d'après les deux analyses précédentes, que les conditions de gravure qui nous permettent d'obtenir des profils de motifs les plus anisotropes, soient à faible puissance source et à forte puissance de polarisation. Nous avons alors cherché à connaître le profil des motifs gravés dans des conditions accentuées dans cette voie. Les paramètres de gravure pour cette étude sont repertoriés dans le Tableau 2.6. Les débits et la pression de travail sont identiques à ceux des études précédentes.

Paramètres de gravure	Flux CF_4 (sccm)	Flux Ar (sccm)	Flux C_4F_8 (sccm)	Pression (mTorr)	Puissance source (W)	Puissance de polarisation (W)	Temps (sec)
Condition 1	30	75	5	5	250	70	90
Condition 2	30	75	5	5	150	120	90

TAB. 2.6 – *Paramètres de gravure utilisés pour mettre en évidence le rôle des puissances source et polarisation.*

La Figure 2.17 présente les photos MEB des lignes isodenses de 100 nm gravées avec ces deux conditions.



(a) $P_{polarisation}$ = 70 W - P_{source} = 250 W

(b) $P_{polarisation}$ = 120 W - P_{source} = 150 W

FIG. 2.17 – *Impact de la gravure à faible puissance source et à forte puissance de polarisation sur le profil des motifs : lignes isodenses de 100 nm*

Dans le premier cas (Figure 2.17 (a)), nous nous sommes placés dans les meilleures conditions de gravure déterminées précédemment : faible puissance source, forte puissance de polarisation. Dans le deuxième cas, (Figure 2.17 (b)), nous travaillons à une puissance source encore plus faible (ce qui correspond à moins d'espèces réactives) et à une puissance de polarisation encore plus élevée (les ions sont plus énergétiques) : la composante physique de gravure augmente et la composante chimique diminue.

La diminution de la puissance source implique un taux de dissociation des espèces dans le plasma plus faible, et donc une attaque chimique plus faible. De ce fait, la gravure latérale sous le masque diminue, et un dépôt des couches de passivation sur le masque de gravure se forme, pouvant expliquer la pente observée sur les flancs des motifs. Cette forte pente induit une augmentation de la quantité d'ions réfléchis sur les flancs des motifs. Ceci se traduit par une focalisation des ions au pied des motifs, accélérant ainsi la vitesse de gravure localement et produisant ce fort micro-trenching (définit Figure 2.11).

Les paramètres de puissance optimum sont alors : P_{source} = 250 W et $P_{polarisation}$ = 70 W. C'est dans ces conditions que nous faisons maintenant varier la chimie du plasma.

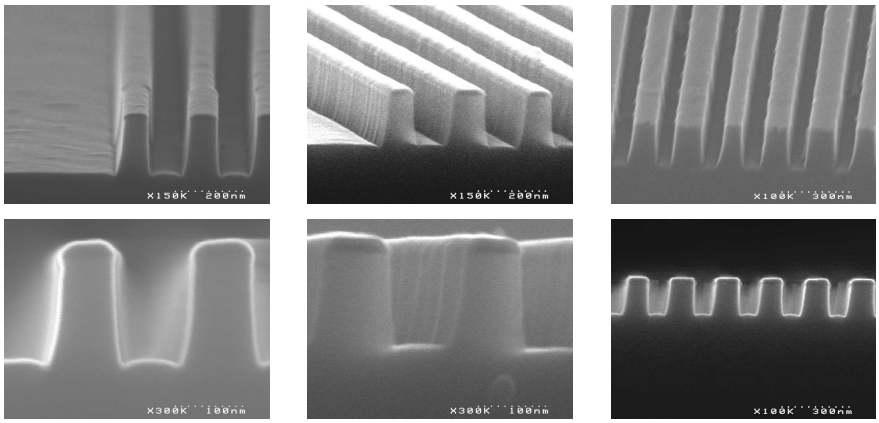
II.3.3.4 Effet du flux de C_4F_8

Les conditions opératoires du plasma utilisées pour étudier l'impact du flux de C_4F_8 sur le profil des motifs sont répertoriées dans le Tableau 2.7, le flux de C_4F_8 variant de 5 à 30 sccm.

Flux CF_4 (sccm)	Flux Ar (sccm)	Pression (mTorr)	Puissance source (W)	Puissance de polarisation (W)	Temps (sec)
30	75	5	250	70	90

TAB. 2.7 – *Paramètres de gravure lors de la variation du flux de C_4F_8.*

La Figure 2.18 présente les photos MEB des lignes de 80 nm espacées de 120 nm, gravées selon ces conditions. Les variations de la vitesse de gravure, de la largeur des lignes et du micro-trenching avec le flux de C_4F_8, mesurées grâce aux observations MEB, sont reportées sur le graphique de la Figure 2.19.



(a) 5 sccm C_4F_8 (b) 15 sccm C_4F_8 (c) 30 sccm C_4F_8

FIG. 2.18 – *Impact de l'augmentation du flux de C_4F_8 sur le profil des motifs : lignes de 80 nm espacées de 120 nm.*

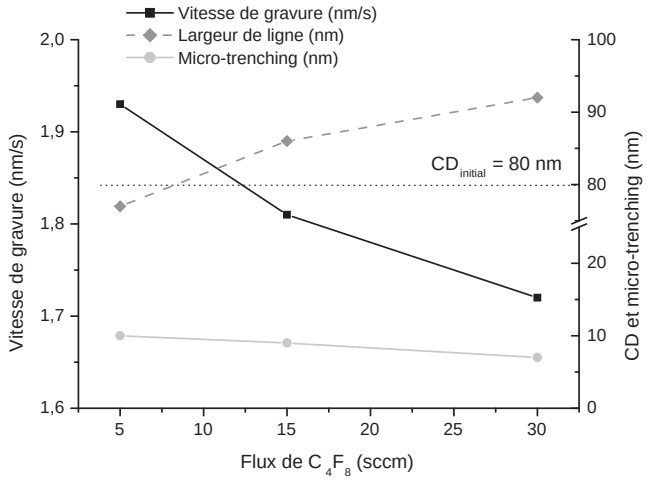


FIG. 2.19 – *Variation de la vitesse de gravure, de la largeur des motifs (CD) et de la profondeur du micro-trenching en fonction du flux de C_4F_8.*

Les photos MEB de la Figure 2.18 et le graphe Figure 2.19 montrent que la largeur des lignes augmente avec le flux de C_4F_8, la période des motifs restant constante. Le C_4F_8 est un gaz plutôt polymérisant ; il permet donc de faire croître les couches de passivation sur le masque de gravure et sur les flancs des motifs. Plus la quantité de C_4F_8 est importante, plus les couches de passivation sont épaisses. Le dépôt de ces couches de polymère au cours de la gravure est alors responsable de l'élargissement des motifs observé Figure 2.18.

De plus, nous observons que la vitesse de gravure diminue lorsque le flux de C_4F_8 augmente. Lors de la gravure du SiO_2, les ions réactifs doivent traverser la couche de polymère formée à la surface pour atteindre l'interface avec le SiO_2, et permettre la formation de produits de gravure. Les ions dissipent leur énergie dans la couche de polymère avant d'atteindre le SiO_2, et plus cette couche est épaisse et moins les ions seront énergétiques en atteignant la couche à graver. En augmentant le flux de C_4F_8, l'épaisseur de la couche de polymère augmente, et c'est pour cela que la vitesse de gravure diminue.

Enfin, en ce qui concerne le micro-trenching, il est légèrement réduit en augmentant le flux de C_4F_8, sans pour autant être complètement supprimé.

II.3.4 Le procédé complet de gravure des moules

Ces différentes études nous ont permis de déterminer les paramètres de gravure qui conduisent à l'obtention de motifs dont les profils sont aussi proches que possible de ceux du cas idéal (voir Figure 2.11 (a)).

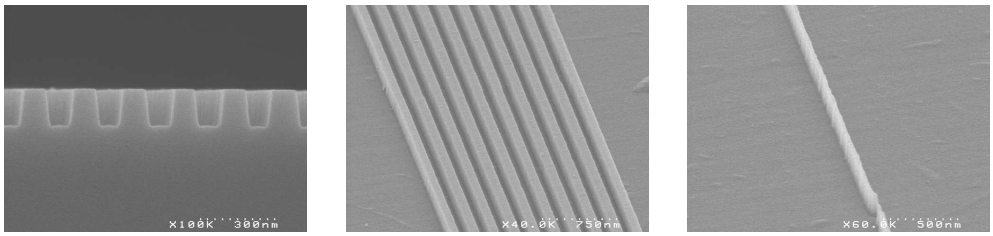
Ces études nous ont montré que :

- Une **puissance de polarisation trop faible** induit une **gravure sous le masque trop importante** (à faible bombardement ionique, l'attaque chimique est prédominante).
- Une **puissance source trop grande** induit une **gravure sous le masque trop importante** (l'attaque chimique est accélérée).
- Cependant, l'association de la **puissance de polarisation trop grande et de la puissance source trop faible** induit une **pente** dans les motifs (causée par une attaque chimique faible) et provoque du micro-trenching.
- L'augmentation du **flux de C_4F_8** induit une augmentation de l'épaisseur des couches de passivation, qui **élargit les lignes**.

Les paramètres de gravure du procédé complet, optimisés en se basant sur ces observations, sont présentés Tableau 2.8. Les conditions de gravure de la silice présentées ici suppriment l'undercut et limitent l'épaisseur du dépôt des couches de passivation, comme le montrent les motifs présentés Figure 2.20.

Paramètres de gravure	Gaz : Flux (sccm)	Pression (mTorr)	Puissance source (W)	Puissance de polarisation (W)	Temps (sec)
Gravure chrome	Cl_2 : 75 - O_2 : 25	75	400	40	35
Retrait résine	O_2 : 100	15	650	0	15
Gravure silice	CF_4 : 30 - Ar : 75 - C_4F_8 : 10	5	250	70	90

TAB. 2.8 – *Paramètres de gravure utilisés lors des différentes étapes du procédé complet.*



(a) Lignes 100/100 nm (b) Lignes 100/100 nm (c) Ligne isolée de 40 nm

FIG. 2.20 – *Photos MEB de motifs obtenus dans le substrat de silice avec le procédé complet.*

II.4 Caractérisation du procédé de fabrication complet

Le procédé "chrome sur silice" développé avec les équipements disponibles au LTM-CNRS et au CEA-LETI nous permet de fabriquer des moules pour la nanoimpression assistée par UV. L'optimisation de la lithographie électronique et la combinaison avec la lithographie optique nous permettent d'obtenir des motifs de dimensions variant de 60 nm à 60 μm sur un même moule. De plus, le développement de la gravure successive du chrome et de la silice, permet d'obtenir un transfert fidèle des motifs lithographiés dans la silice, comme le montre le graphique de la Figure 2.21. Ce graphique représente la dimension de différents motifs après la lithographie et après la gravure complète, et les compare à la largeur théorique. Ce graphique montre que notre procédé optimisé permet de fabriquer des motifs dans un substrat de silice avec des dimensions contrôlées, et proches de la dimension souhaitée.

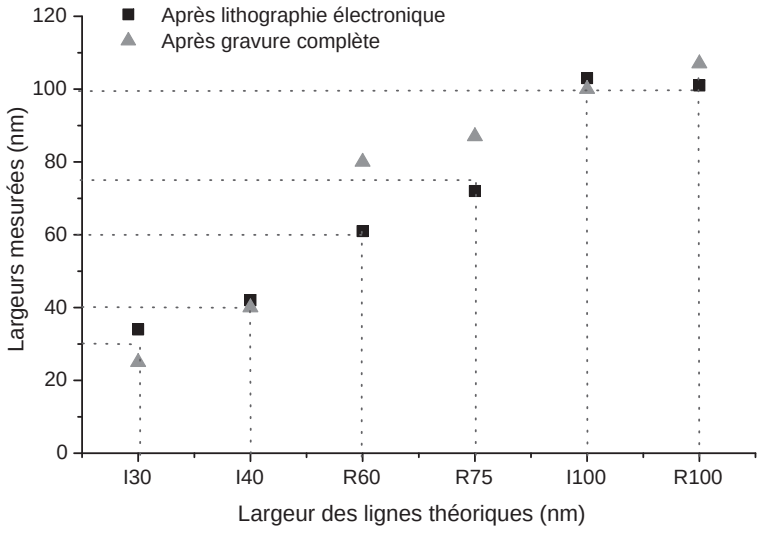
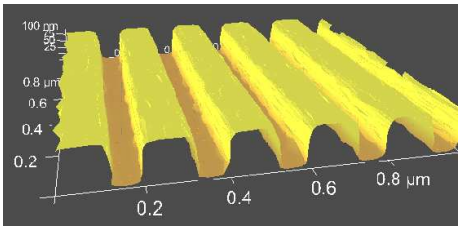


FIG. 2.21 – *Largeurs des lignes mesurées à différentes étapes du procédé (après lithographie et après gravure complète). Les différents motifs sont des lignes isolées de 30 nm, 40 nm, 100 nm (I30, I40 et I100) et des réseaux isodenses de lignes de 60 nm, 75 nm et 100 nm (R60, R75 et R100).*

Les caractérisations MEB nécessaires précédemment pour optimiser le procédé ont pu être obtenues après clivage et métallisation du moule. Cette caractérisation destructrice ne peut donc pas être utilisée pour connaître les profils et les dimensions des motifs du moule avant pressage. Une fois le procédé de fabrication optimisé, les moules sont donc caractérisés par AFM 3D, technique de caracérisation non destructrice. Une image AFM-3D reconstruite de lignes isodenses de 100 nm est présentée Figure 2.22 (a) et les dimensions caractéristiques mesurées sont présentées Figure 2.20 (b). Ces dimensions sont en accord avec les mesures obtenues lors de la caractérisation MEB. Ce type de caractérisation présente cependant l'inconvénient d'être très localisé. Une caractérisation du moule complet par AFM-3D est donc impossible car trop longue. A partir du procédé de gravure décrit Tableau 2.8 et optimisé pour nos conditions, cette caractérisation localisée et réalisée en trois points sur un moule, associée à une caractérisation par microscopie optique pour le niveau macroscopique est suffisante pour valider la fabrication de moules.



(a) Image AFM de lignes 100/100 nm

Profondeur (nm)	CD_{top} (nm)	CD_{bottom} (nm)	Pente à gauche (°)	Pente à droite (°)	Période (nm)
95,5	119-121	129-132	84	83	195-200

(b) Mesures AFM

FIG. 2.22 – *Image et mesure AFM de motifs obtenus dans le substrat de silice avec le procédé complet.*

Conclusion

Les moules jouent un rôle important dans l'utilisation de l'UV-NIL en microélectronique car ils définissent la résolution, et impactent la qualité des motifs et les erreurs de positionnement de ces motifs, dont les valeurs sont fixées par la feuille de route de l'ITRS. Mais ils doivent aussi répondre à un certain nombre de critères de transparence, de l'échelle 1X pour des nœuds technologiques agressifs, d'inspection et de réparation aisées, de durée de vie, etc.

C'est la raison pour laquelle différentes filières de fabrication ont été développées et rapportées dans la littérature (chrome, ITO, HSQ). Chacune des approches présente des avantages et des contraintes à la fois sur la méthode de fabrication et sur son utilisation finale. Il semblerait que le procédé utilisant un masque dur de chrome soit le procédé ayant le plus de chance d'être utilisé en microélectronique. En effet, même si l'inspection de ces moules est délicate, ce procédé est celui qui présente les meilleures caractéristiques en terme de transparence, de porosité des motifs, de rugosité en fond des motifs et d'adhésion de la couche anti-adhésive.

La fabrication des moules UV-NIL a été nécessaire au démarrage de cette thèse car la fabrication de moules UV-NIL n'étant pas encore mature, peu de fabricants de masques en produisent, ou à des coûts très élevés. Aucune technologie permettant de fabriquer des motifs sur des substrats isolants n'ayant été développée auparavant au laboratoire, deux procédés de fabrication de moule ont donc été évalués, dont un a été plus particulièrement développé : le procédé "chrome sur silice". La nature isolante du substrat a imposé des développements spécifiques en lithographie électronique et en gravure. En combinant lithographie électronique et lithographie optique, ce procédé complet permet de fabriquer des motifs de dimension variant entre 60 nm et 60 μm, avec des flancs présentant des pentes supérieures à 82 $^{\circ}$ et un facteur de forme supérieur à 1 pour des motifs sub-100 nm.

La qualité de tels moules est largement suffisante pour répondre à nos objectifs : étudier le comportement de la résine lors de l'étape de pressage. C'est ce que nous allons voir dans le chapitre suivant.

Chapitre 3

Performances lithographiques

Introduction

En nanoimpression assistée par UV, la résine, très peu visqueuse à température ambiante, est mise en contact avec le moule pour remplir ses cavités sous l'effet de la pression appliquée et des forces de capillarité. La résine est ensuite polymérisée par une exposition aux rayonnements UV avant que le moule et le substrat ne soient séparés. Les motifs sont donc obtenus par contraste topographique et non par contraste chimique comme en lithographie optique. En pratique, la résine initiale est constituée de monomères qui sont photo-polymérisés lors de l'étape d'exposition.

De nouvelles formulations de résines doivent donc être développées pour répondre à la fois aux critères spécifiques à la nanoimpression et à ceux imposés par l'industrie de la microélectronique. Ces critères concernent aussi bien leurs propriétés physico-chimiques que leur aptitude à être convenablement imprimées. Comme nous l'avons vu au premier chapitre, il existe deux méthodes pour déposer le film de résine en nanoimpression assitée par UV : le "dépôt par centrifugation" et la "dispense de gouttes" (voir paragraphe III.2 du chapitre 1). De nombreuses études ont été consacrées au procédé de dispense de gouttes [71, 72, 73], mettant en évidence ses avantages (contrôle précis et localisé de la quantité de résine) mais aussi ses limitations (complexité à mettre en œuvre, formulation des résines de très faible viscosité...). Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux résines déposées par centrifugation car cette méthode, si elle conduit aux résultats espérés, est plus proche des standards de la micorélectronique et serait donc plus facile à intégrer. L'objectif de ce chapitre est l'évaluation de cette technique, en envisageant une intégration dans un procédé technologique industiel.

Nous allons donc dans un premier temps décrire les critères requis pour les résines UV-NIL, ainsi que les différentes formulations sélectionnées. Puis, nous caractériserons les propriétés physico-chimiques des résines. Enfin, dans une troisième partie, nous concentrerons notre étude sur l'étape de pressage en évaluant l'homogénéité de l'épaisseur de résine résiduelle en fond des motifs sur le champ imprimé, pour différentes conditions de topologie de moule.

I Les propriétés des résines UV-NIL

Comme nous l'avons souligné dans le premier chapitre, de nombreuses contraintes, liées aux outils d'exposition ou aux matériaux photo-sensibles développés pour les techniques de lithographie optique, ne sont pas présentes en lithographie par nanoimpression. En effet, en UV-NIL, la résolution des motifs de résine obtenus étant seulement dépendante de la résolution des motifs présents sur le moule [42], il n'est pas nécessaire de chercher à diminuer les longueurs d'onde de travail des outils d'exposition. C'est pourquoi, les longueurs d'onde des sources communément utilisées en UV-NIL sont dans la gamme 365-435 nm. Par ailleurs, la rugosité de bord des lignes de résine n'est plus dépendante de la formulation chimique de la résine, mais de la rugosité de bord des motifs du moule. Enfin, la résine étant exposée sur tout le champ pressé, les contraintes sur le contraste de la résine ne sont plus imposées. Cependant, de nouvelles formulations doivent être développées afin de répondre aux critères imposés par le pressage et par l'industrie de la microélectronique.

Les résines d'UV-NIL sont constituées :

- De monomères, élément principal de la résine, composés généralement de chaînes carbonées, et de fonctions chimiques réagissant avec le photo-initiateur.
- D'un photo-initiateur, sensible aux longueurs d'onde de l'outil d'exposition, et réagissant avec le monomère afin d'assurer sa polymérisation.
- De solvant : sa présence est facultative, elle dépend de la viscosité intiale du monomère. La formulation est généralement diluée dans un solvant lorsqu'elle ne peut être déposée par centrifugation avec des épaisseurs inférieures à 500 nm. La quantité de solvant est alors ajustée de telle sorte qu'une large gamme d'épaisseurs soit accessible. Le solvant est évaporé lors de l'étape de recuit ; il n'intervient donc pas dans l'étape de pressage.
- Potentiellement de divers additifs permettant de satisfaire d'autres critères, comme par exemple un surfactant.

I.1 Propriétés

Les résines UV-NIL doivent satisfaire à la fois les contraintes spécifiques associées à la nanoimpression et les critères imposés par l'industrie de la microélectronique. Les principales propriétés requises sont alors les suivantes :

- Une faible viscosité à température ambiante (< 1 Pa.s) afin de remplir les cavités du moule rapidement (avec des temps de pressage compris entre 1 et 100 s) sous l'effet d'une faible pression appliquée (< 1 bar $\approx 10^5$ Pa),
- De bonnes propriétés filmogènes car la résine est déposée par centrifugation,
- Un faible taux d'évaporation des monomères pour garantir la stabilité du film de résine pendant toute la durée du pressage de la plaque,
- Une transparence aux longueurs d'onde de travail la plus élevée possible pour polymériser tout le film de résine,
- Une photo-sensibilité élevée pour minimiser les durées d'exposition,
- Une contraction minimale lors de la photo-polymérisation afin de conserver les dimensions du moule (en largeur et en hauteur),

- Une faible quantité de molécules organiques susceptibles de dégazer hors du film de polymère pendant l'exposition. En effet, ces produits issus de la réaction de photo-polymérisation ne doivent pas dégrader la couche anti-adhésive déposée sur le moule.
- Une forte adhérence au substrat et une faible adhérence avec le moule après photo-polymérisation afin d'éviter des phénomènes d'arrachage lors de la séparation,
- De bonnes propriétés de résistance à la gravure de la résine polymérisée,
- Une résine polymérisée stable dans le temps pour pouvoir stocker les plaques entre deux étapes technologiques,
- Un retrait facile de la résine polymérisée par voie chimique.

Ces nombreux critères requis pour les résines UV-NIL comportent cependant des contradictions :

- Une résine de faible viscosité à température ambiante est souvent composée de monomères de faible longueur de chaîne, comprenant des groupements peu encombrants. Ces "petits" monomères ont donc souvent un taux d'évaporation élevé, et les films sont difficilement stables dans le temps et peu résistants à la gravure après photo-polymérisation.
- La résine polymérisée doit adhérer au substrat et avoir une faible adhésion avec le moule. Or, le substrat et le moule sont de même composition chimique (le substrat présentant souvent un oxyde de silicium natif à sa surface). Les interfaces substrat/résine et moule/résine doivent donc être traitées chimiquement pour, dans un cas améliorer l'adhésion et dans l'autre éviter des phénomènes d'arrachage des motifs.

Pour que ces produits puissent être adoptés, leur toxicité doit être conforme aux normes de sécurité en vigueur. La notion de toxicité était déjà connue pour les résines de lithographie optique. Mais ces dernières, et contrairement aux résines UV-NIL, sont peu susceptibles de s'évaporer et sont couramment utilisées sous les précautions ordinaires d'usage. Pour l'instant, il n'en va pas de même pour les résines UV-NIL, et des mesures d'hygiène plus strictes sont préconisées. De plus, comme les composés de ces résines sont volatils, leur toxicité peut être accrue.

Maintenant que nous connaissons les propriétés que doivent satisfaire les résines UV-NIL, nous allons nous intéresser au principe de polymérisation, régissant les choix des monomères et du photo-amorceur, ainsi qu'aux formulations des résines UV-NIL sélectionnées et développées.

I.2 Principe réactionnel de la photo-polymérisation

Plusieurs modes de polymérisation sont possibles pour photo-polymériser des monomères. Les plus courants sont la polymérisation radicalaire et la polymérisation cationique [74, 75]. En polymérisation cationique, peu de photo-amorceurs sont sensibles aux longueurs d'onde comprises entre 365 et 435 nm. Une plus grande variété de monomères et de photo-amorceurs polymérisant par voie radicalaire et sensibles à ces longueurs d'onde étant disponible, la plupart des résines UV-NIL utilisent ce principe. Cependant, la réaction de polymérisation par voie radicalaire est fortement inhibée par l'oxygène moléculaire (présent dans l'atmosphère). Il est alors indispensable, pour que la résine puisse polymériser, d'avoir un très bon contact entre le moule et la résine lors de l'exposition ou d'effectuer cette photo-polymérisation dans une enceinte sous vide.

La polymérisation radicalaire est amorcée par un photo-initiateur de même nom, dont les espèces réactives produites par l'exposition aux rayonnements UV sont des radicaux. Les radicaux sont des molécules qui ont un électron non apparié (qui n'entre pas dans une liaison covalente). C'est la présence de cet électron qui rend le site réactif.

Il existe quatre types de résines photosensibles polymérisant par un mécanisme radicalaire [74]. Nous nous contenterons de décrire l'exemple des résines acrylates, qui sont utilisées par la suite. La réaction de polymérisation se décompose en trois étapes :

- L'initiation (ou formation des radicaux libres sous l'action des photons),
- La propagation (ou croissance des chaînes),
- La terminaison.

La polymérisation d'un diacrylate amorcée par des radicaux photogénérés est schématisée sur la Figure 3.1.

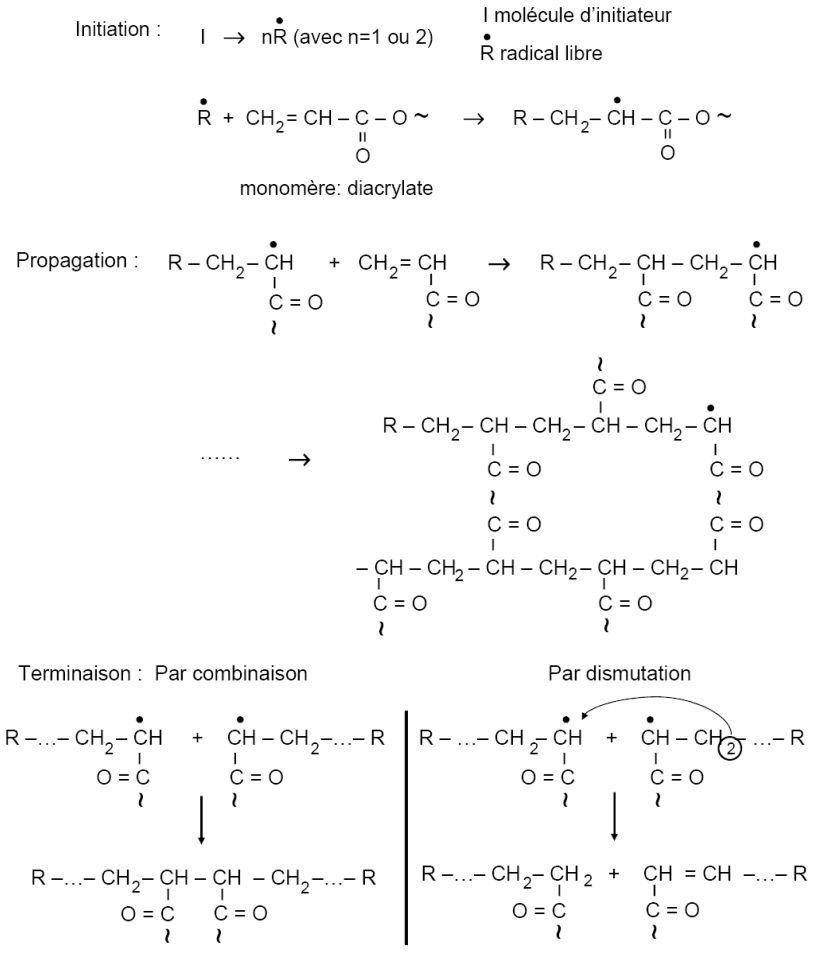


FIG. 3.1 – *Schéma réactionnel de la polymérisation radicalaire photo-amorcée d'un monomère diacrylate [75].*

La phase d'initiation débute par la transformation du composé photosensible, puis par la réaction du radical libre créé avec la liaison vinylique du monomère acrylate. Durant la phase de propagation, les monomères se lient entre eux, toujours par réaction au niveau de la même liaison. Enfin, la terminaison peut se produire soit par combinaison de deux branches de polymère soit par dismutation, comme les schémas de la Figure 3.1 nous le montrent. La polymérisation photo-amorcée de monomères multiacrylates conduit généralement à des réseaux de polymères fortement réticulés.

I.3 Les résines UV-NIL commerciales

Peu de résines UV-NIL commerciales sont disponibles car, compte tenu des nombreux critères auxquels elles doivent répondre, leur formulation est complexe à mettre en œuvre et nécessite encore de nombreux efforts en R&D de la part des fabriquants de résine. Ces efforts sont relativement modestes en raison de la faible visibilité qui caractérise le marché de l'UV-NIL.

Dans cette thèse, nous avons utilisé deux résines commerciales polymérisant par voie radicalaire :

- L'AMONIL-MMS4 de AMO [76]
- La PAK-01 de Toyo Gosei [77]

Les principales informations techniques de ces résines sont répertoriées dans le Tableau 3.1.

Paramètre	AMONIL-MMS4	PAK-01
Viscosité (mPa.s)	35	75
Sensibilité (mJ/cm^2)	200	1000
Epaisseur des films étalés (nm)	170-350	120-500 (avec des dilutions dans de l'IPE)
Type de polymérisation	radicalaire	radicalaire

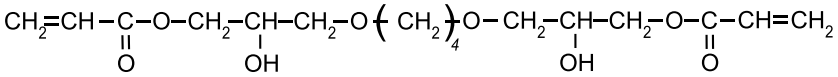
TAB. 3.1 – *Paramètres déterminés expérimentalement des résines commerciales étudiées.*

Pour des raisons de confidentialité, les formulations chimiques sont peu ou pas divulguées par leurs fabriquants. Dans ce contexte il est difficile de déterminer les origines des phénomènes observés pendant le développement des briques technologiques de l'UV-NIL. C'est pourquoi nous avons développé une formulation de résine UV-NIL au laboratoire, afin de mener des études plus fondamentales concernant les modifications chimiques des résines lors de certaines étapes du procédé (exposition, gravure...).

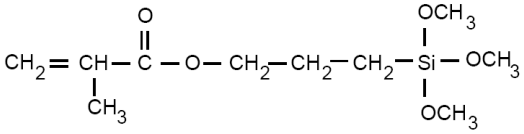
I.4 Les résines UV-NIL développées au laboratoire

Pour travailler avec une résine parfaitement connue, nous avons utilisé des composés commerciaux : un monomère et un photo-amorceur. Nous avons opté pour le système de photopolymérisation de type radicalaire. Plusieurs monomères de type acrylate ont été indentifiés dans la littérature comme étant des bons candidats pour la formulation des résines UV-NIL. Il s'agit du Laromer LR8765 de BASF [78] et du MPTS (3-MethacryloxyPropylTrimethoxySilane) de Gelset [79]. Les formules chimiques de ces deux composés sont reportées sur les Figure 3.2

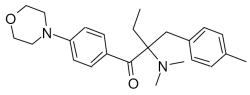
(a) et (b), respectivement. D'après les fournisseurs, le Laromer a une viscosité comprise entre 600 et 1200 mPa.s et le MPTS possède une viscosité de 2.5 mPa.s. Le Laromer est un monomère multifonctionnel (diacrylate), le réseau polymère obtenu est donc tridimensionnel comme schématisé sur la Figure 3.1. Le MPTS est un monoacrylate contenant du silicium. Il présente donc potentiellement une meilleure résistance à la gravure. Le MPTS présentant un taux d'évaporation élevé (environ 14 nm/s), sous un vide de 300 mbars $\approx 3 \times 10^4$ Pa (pression adoptée dans la chambre de pressage pendant ce travail de thèse), ses propriétés de stabilité temporelle ne nous permettent pas de travailler avec ce monomère. Par la suite, nous travaillerons uniquement avec le Laromer.



(a) Monomère Laromer



(b) Monomère MPTS



(c) Photo-initiateur

FIG. 3.2 – *Formule des monomères acrylates et du photoinitiateur radicalaire sélectionnés.*

Parmi les différents photo-initiateurs sélectionnés, nous avons retenu celui qui présente la meilleure sensibilité dans la gamme de longueurs d'onde 365-435 nm. Il s'agit de l'Irgacure 379 de Ciba (formule Figure 3.2 (c)). Il est mélangé avec les différents monomères dans une proportion de 3 % en masse, comme préconisé par le fournisseur.

Le mélange obtenu avec le monomère Laromer étant trop visqueux, il est impossible de déposer cette résine par centrifugation dans des gammes d'épaisseurs inférieures à quelques microns. Nous avons donc dilué la résine dans un solvant : l'éthyl-lactate de Sigma-Aldrich. Ce solvant est couramment utilisé en microélectronique pour diluer les résines à base de métacrylates. La quantité de solvant utilisée est fonction de l'épaisseur du film de résine désirée. Nous verrons par la suite dans quelle proportion la résine est diluée. Le Tableau 3.2 récapitule la composition de cette formulation, que nous appelerons par la suite la NILTM105.

Composés	NILTM105
Monomère	Laromer LR8765
Photo-initiateur	Irgacure 379
Solvant	Ethyl-lactate

TAB. 3.2 – *Composition de la résine UV-NIL développée au laboratoire : la NILTM105.*

Parmi les différentes propriétés que doivent satisfaire les résines UV-NIL, un certain nombre de paramètres physico-chimiques et lithographiques de ces résines a pu être étudié pendant cette thèse. C'est ce que nous allons décrire dans la suite de ce chapitre. Dans un premier temps, nous allons observer les propriétés physiques de la résine avant exposition : la viscosité et l'épaisseur des films déposés. Dans un deuxième temps, nous vérifierons si les paramètres liés à la photo-polymérisation de ces résines satisfont les contraintes imposées par le procédé

UV-NIL : sensibilité à la longueur d'onde d'exposition, intéraction de la résine polymérisée avec la couche anti-adhésive et taux de contraction de la résine pendant la polymérisation. Dans la dernière section de ce chapitre, nous nous intéresserons au comportement de la résine pendant le pressage.

II Caractérisations physico-chimiques des matériaux

II.1 Mesure de la viscosité

La viscosité de la résine est un paramètre qui régit son écoulement, et influe directement sur la qualité du pressage. Il est donc primordial de connaître la viscosité des différentes résines utilisées.

Le cas idéal serait de pouvoir mesurer la viscosité des résines en film mince (environ 100 nm), mais cette mesure est difficile à cause de l'instrumentation qui n'est pas adaptée. Nous avons donc mesuré la viscosité des différents matériaux en film épais (quelques millimètres). Cette grandeur ne nous permettra pas d'estimer la viscosité en film mince, mais nous aurons une donnée comparative entre les différentes résines utilisées. La viscosité des résines est donc mesurée grâce à un rhéomètre rotatif de type cône-plan (Anton Paar Physica MCR 300). Le principe de ce type d'instrument est le suivant : le matériau à analyser est placé entre un plan fixe et un cône rotatif qui tourne à une vitesse définie. Le cône force le matériau à s'écouler. La résistance du matériau cisaillé engendre sur le cône un couple relatif à la viscosité qui s'oppose au couple produit par le moteur. Un capteur de couple placé entre le moteur d'entraînement et le cône mesure alors la résistance du matériau, qui traduit la valeur de la viscosité. En pratique, un échantillon de 5 mL de résine non diluée est introduit dans un rhéomètre cône-plan sur quelques millimètres d'épaisseur. La viscosité de la résine est mesurée en fonction de la vitesse de rotation (pour des vitesses variant de 0.001 à 100 rpm $\approx 10^{-4}$ à 10 rad/s).

La viscosité de la NILTM105 ainsi mesurée est de **740 mPa.s**. Nous observons que la viscosité de cette résine est constante pour un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ compris entre 10 et 10000 s^{-1}. Par ailleurs, nous avons estimé le taux de cisaillement au cours du pressage comme étant supérieur à 10 s^{-1}. La valeur de la viscosité de la résine a donc été mesurée dans des conditions expérimentales similaires aux conditions de pressage.

L'utilisation de cette résine et de deux autres résines commerciales (cf. Tableau 3.1) offre une large gamme de viscosité (de 35 à 740 mPa.s), et permettra donc d'évaluer l'influence de ce paramètre lors du pressage.

II.2 L'épaisseur des films de résine

L'épaisseur du film de résine déposé par centrifugation peut être ajustée par la quantité de solvant présent dans la dilution et par la vitesse de rotation lors du dépôt, comme nous l'avons déjà décrit au paragraphe IV du chapitre 1. Le Laromer LR8765 étant visqueux, nous avons dû diluer la NILTM105 dans de l'éthyl-lactate avec quatre dilutions différentes : 20 %, 15 %, 8 % et 4 % pour obtenir des films de résine présentant des épaisseurs inférieures au micron. Le pourcentage de la dilution représente la proportion du mélange de monomère et de photo-

initiateur dans le solvant. Une dilution à 20 % contient alors 19.4 % de monomère, 0.6 % de photo-initiateur et 80 % de solvant.

La résine est déposée par centrifugation avec la procédure décrite au paragraphe IV du chapitre 1. L'épaisseur des films ainsi obtenus est ensuite mesurée par ellipsométrie spectroscopique [80]. Les résines UV-NIL non exposées étant fluides, l'ellipsométrie est la seule technique utilisable pour mesurer l'épaisseur de ces films. La Figure 3.3 présente les différentes épaisseurs obtenues en fonction de la dilution et de la vitesse de rotation appliquée pendant le dépôt.

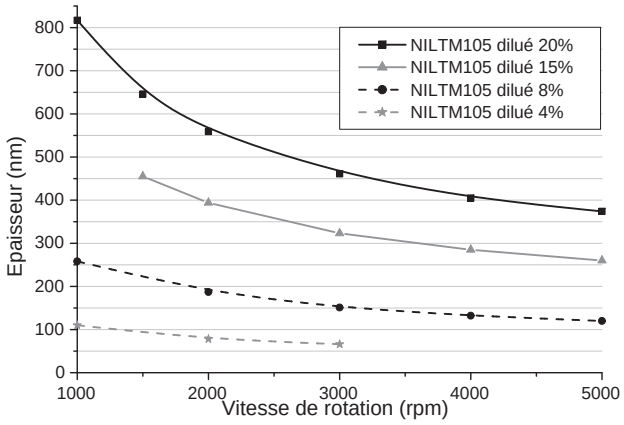


FIG. 3.3 – *Epaisseurs des films de NILTM105 déposés par centrifugation, pour différentes dilutions et différentes vitesses de rotation appliquées lors du dépôt.*

Ce graphique nous montre que la NILTM105 diluée entre 20 % et 4 % permet d'obtenir une large gamme d'épaisseur de films, comprises entre 60 et 800 nm.

II.3 La photo-sensibilité de la résine

La photo-sensibilité de la résine caractérise la rapidité de polymérisation des monomères sous un rayonnement UV. Une résine très sensible est caractérisée par une réaction de polymérisation rapide, ce qui induit une dose d'exposition faible, et donc un temps d'exposition court. Nous cherchons alors à formuler des résines les plus sensibles possibles dans la gamme de longueurs d'onde 365-435 nm.

Nous avons vu au paragraphe I.2 de ce chapitre que la réaction de polymérisation radicalaire induit une scission des liaisons vinyliques C=C. Un moyen pour mesurer la sensibilité de la résine est alors de suivre l'évolution de la concentration de ces liaisons dans le film de résine en fonction du temps d'exposition. La mesure de concentration des fonctions chimiques est réalisée grâce à la spectroscopie Infra-Rouge en Transformée de Fourier (Fourier Transform Infra-Red spectroscopy : FTIR).

La spectroscopie Infra-Rouge en Transformée de Fourier est une technique qui mesure l'absorption de différentes longueurs d'ondes dans le domaine infra-rouge par le matériau à analyser [81]. Dans le domaine de l'infra-rouge, l'absorption des irradiations émises est liée aux fréquences de vibration propre des liaisons chimiques. L'absorption du signal à certaines longueurs d'onde

renseigne donc sur la présence de groupes fonctionnels particuliers qui sont identifiés par comparaison avec des bases de données répertoriant les bandes d'absorption de nombreuses fonctions chimiques [82]. En pratique, l'analyse FTIR peut renseigner sur une modification quantitative de la structure chimique du matériau par variation de l'intensité des pics d'absorption.

Pour notre analyse, un film de NILTM105 est déposé sur un substrat de silicium avec une épaisseur de 180 nm. La polymérisation de la résine étant inhibée par l'oxygène présent dans l'air, la résine est imprimée dans la presse avec un moule sans motif dans la chambre portée sous vide à 300 mbars. Chaque champ est imprimé avec un temps d'exposition variant de 0 à 100 secondes.

Les champs imprimés sont ensuite analysés par spectroscopie FTIR. Les mesures FTIR ont été effectuées avec un BIORAD, fonctionnant en transmission avec des nombres d'onde variant de 400 à 4000 cm^{-1} (correspondant à λ=25000 nm à 2500 nm), et avec une résolution de 2 cm^{-1}. Pour pouvoir déduire des informations des spectres FTIR, les spectres bruts ont besoin dans un premier temps d'être traités. Le traitement de ces spectres se déroule en trois étapes :

- Pour éliminer les pics caractéristiques issus du substrat, le spectre infra-rouge du substrat de silicium sous-jacent à la résine est soustrait au spectre brut.
- Afin de réaliser une mesure quantitative, la ligne de base qui délimite l'aire sous le spectre est déterminée. Nous obtenons alors après ces traitements un spectre modifié.
- Enfin, pour pouvoir être comparés entre eux de façon quantitative, tous les spectres infra-rouge modifiés, correspondant à chaque champ imprimé, doivent être normalisés en épaisseur, puisque les épaisseurs de résine peuvent varier d'une puce à l'autre. Pour ce faire, nous avons identifié une liaison chimique qui n'est pas modifiée au cours de l'exposition. Il s'agit dans notre cas de la liaison C=O (nombre d'onde : 1729 cm^{-1}). Les spectres modifiés sont alors recalibrés en intensité de telle sorte que l'intensité de ce pic soit constante. Cette méthode permet une normalisation très précise, et nous assure une bonne comparaison entre les spectres infra-rouge obtenus à différents temps d'exposition.

Les bases de données FTIR [82] positionnent l'élongation de la liaison C=C d'une fonction vinylique entre 1610 et 1650 cm^{-1}. Nous nous sommes donc concentrés sur l'analyse de cette partie du spectre infra-rouge pour observer un avancement de la polymérisation au cours du temps d'exposition. Nous avons reporté sur la Figure 3.4 ces zones des spectres FTIR, obtenus pour différents temps d'exposition.

Ces spectres montrent effectivement que la résine non polymérisée présente un double pic à 1617 et 1635 cm^{-1}, caractéristique des liaisons vinyliques. De plus, à partir de 0.2 secondes d'exposition, les liaisons C=C ont complètement disparu. Ce résultat montre que la résine est complètement polymérisée après 0.2 secondes d'exposition. La puissance de la lampe étant de 10 mW/cm^2, nous en déduisons que la dose d'exposition nécessaire pour une bonne réticulation du film est de 2 mJ/cm^2. Par comparaison avec les résines UV-NIL commerciales (cf. Tableau 3.1), la NILTM105 présente donc une très bonne photo-sensibilité.

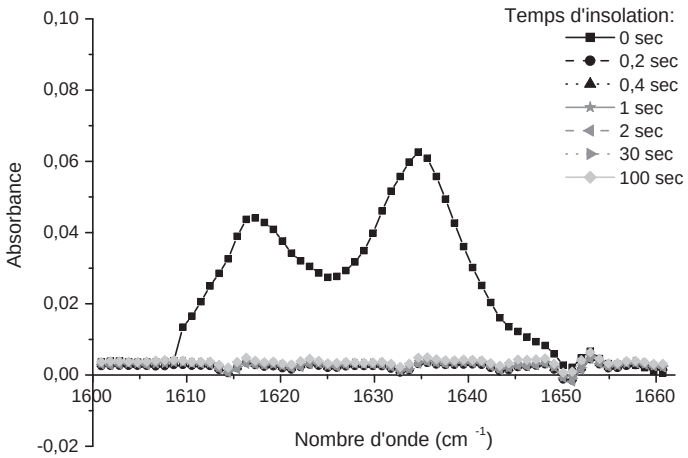
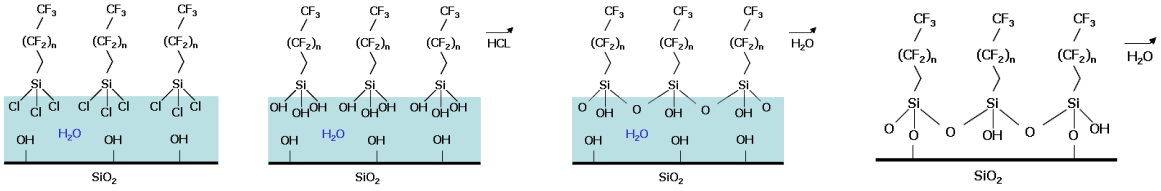


FIG. 3.4 – *Spectres FTIR, dans la zone 1600-1660 cm^{-1}, de films de NITLM105 exposés avec des temps d'exposition variant entre 0 et 100 secondes.*

II.4 Les interactions avec la couche anti adhésive

Afin d'éviter une trop forte adhésion entre le moule et la résine lors de l'étape de séparation, qui contribuerait à dégrader le moule, une couche anti-adhésive est déposée sur sa surface. Nous avons vu au chapitre 1 que la durée de vie de cette couche, et par conséquent la fréquence de son application, est un paramètre important dans le calcul de la rentabilité totale du procédé d'UV-NIL. Le moule étant en contact intime avec la résine lors du pressage, toute interaction chimique entre ces deux composés (la résine d'un côté et la couche anti-adhésive de l'autre côté) doit donc être évitée afin d'augmenter la durée de vie de la couche anti-adhésive et ainsi de limiter les étapes de nettoyage et de redépôt.

La couche anti-adhésive est une monocouche de molécules de chloro-fluoro-silane. D'une manière générale, ces molécules présentent sur une extrêmité un groupement chloro-silane ($SiCl_3$), une chaîne carbonée (CF_2) et à l'autre extrêmité un groupement fluoro-carboné (CF_3). Lorsque le moule est placé en présence des molécules chloro-silanes, les terminaisons hydrophiles (-$SiCl_3$) sont physisorbées à la surface du moule puis greffées à sa surface par hydrolyse puis par formation de liaisons covalentes [83], comme le montrent les schémas de la Figure 3.5. Les groupements (CF_3) présents à l'autre extrêmité de la molécule sont responsables de la propriété anti-adhésive recherchée. La formation de cette couche a été largement étudiée, mais de nombreux points sont encore à l'étude, comme par exemple sa stabilité en fonction du nombre de pressages.



(a) Physisorption (b) Hydrolyse (c) Réticulation dans le plan (d) Greffage sur le moule

FIG. 3.5 – *Schéma représentant les différentes étapes de greffage de la monocouche anti-adhésive sur un moule : (a) physisorption, (b) hydrolyse, (c) formation du réseau 2D et (d) greffage sur le moule.*

L'énergie de surface du moule peut être réduite de 45 mN/m pour un moule non traité jusqu'à 11 mN/m [37] en déposant une couche anti-adhésive de bonne qualité. Cependant, malgré son efficacité anti-adhésive, ce film se dégrade très rapidement après quelques pressages en UV-NIL. En effet, des analyses XPS de la surface du moule et de la résine après pressage montrent que la quantité d'atomes de fluor en surface du moule diminue rapidement avec le nombre de pressages, sans que la quantité de fluor en surface de la résine n'augmente. Un exemple de spectres XPS, obtenus par l'analyse du moule est présenté Figure 3.6. Ces spectres, obtenus après dépôt de la couche antiadhésive (spectre du haut) et après 75 pressages (spectre du bas), montrent que les liaisons C-F_X disparaissent de la surface du moule après 75 pressages.

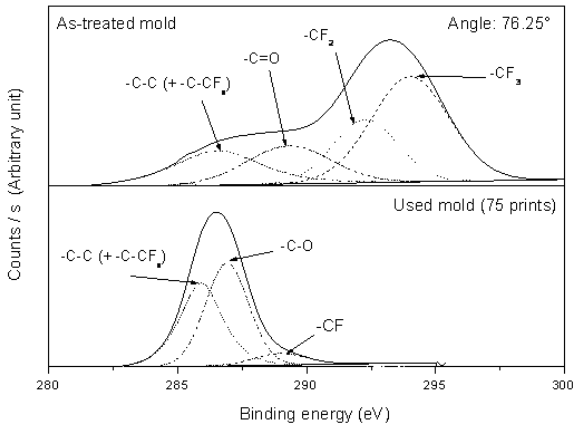


FIG. 3.6 – *Spectre XPS de l'atome de carbone obtenu après dépôt de la couche anti-adhésive (spectre du haut) et après 75 pressages (spectre du bas).*

Il a été mis en évidence que cette dégradation n'est ni liée à la pression appliquée, ni au rayonnement UV seul [37]. Cette dégradation serait alors liée à la réaction de polymérisation de la résine [38]. En effet, les radicaux libres, qui sont des composés très réactifs et générés dans la résine pendant l'exposition aux rayonnements UV, pourraient réagir avec la chaîne fluoro-carbonée et provoquer des scissions de cette chaîne [37]. Il serait alors intéressant de vérifier si, en utilisant des résines UV-NIL à polymérisation cationique, cette dégradation se produit encore. Si la couche anti-adhésive est toujours attaquée par les cations, il faudra alors proposer de nouvelles solutions pour optimiser les énergies d'interaction entre la résine et le moule.

II.5 La contraction du film de résine induite par l'exposition

Il est important de déterminer la contraction du film de résine induite par l'exposition aux rayonnements UV pour quantifier la fidélité de reproduction des motifs du moule dans le film de résine. Dans un premier temps, la contraction de la résine est mesurée sur un film de résine sans motifs. Cette mesure renseigne alors sur la contraction verticale, perpendiculaire au plan du substrat.

La contraction de la résine peut être attribuée à une densification de celle-ci lors de la polymérisation. En effet, avant l'exposition, les chaînes de monomères sont mobiles et peuvent prendre le volume nécessaire pour minimiser leur énergie. Lors de la polymérisation, les chaînes s'assemblent les unes à la suite des autres, pouvant réduire le volume libre présent entre elles, ce qui se traduirait par une contraction globale du film.

Dans cette étude, la contraction des trois résines (la NILTM105, l'AMONIL et la PAK-01) est analysée. Pour chaque résine, plusieurs films sont déposés avec des épaisseurs différentes, et l'épaisseur des différents films obtenus après dépôt est mesurée par ellipsométrie. Les films de résine obtenus sont ensuite exposés avec l'EVG620 et un moule sans motif. L'épaisseur des films après l'exposition est à nouveau mesurée par ellipsométrie. La différence entre l'épaisseur du film de résine avant et après exposition est convertie en pourcentage de l'épaisseur initiale, ce qui définit le taux de contraction. Le graphique de la Figure 3.7 présente les taux de contraction des films de NILTM105, AMONIL et PAK-01 exposés avec des doses respectives de 60, 200 et 2000 mJ/cm^2.

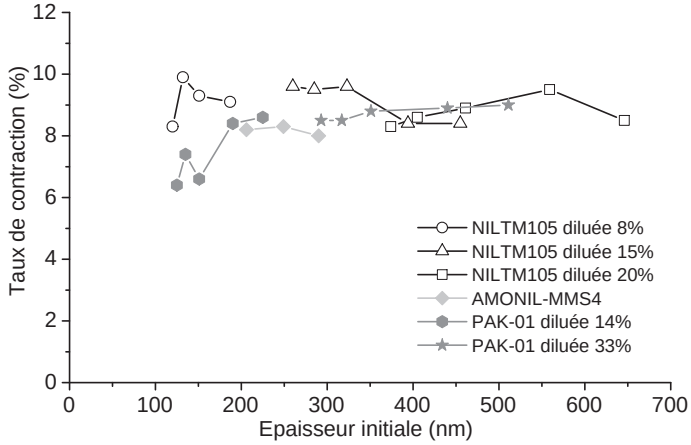


FIG. 3.7 – *Contraction verticale des films de NILTM105, AMONIL et PAK-01 due à l'exposition de ces résines aux rayonnements UV. La contraction est normalisée par rapport à l'épaisseur initialement déposée.*

Ce graphique montre, pour les trois résines étudiées, que le taux de contraction est proche de 9 % et qu'il ne dépend pas de l'épaisseur initiale de résine. Cette étude montre donc que pour les trois résines considérées, qui présentent des formules chimiques et des viscosités différentes, le taux de contraction est identique. Cependant, le faible nombre de résines analysées ne permet pas de généraliser ce résultat à l'ensemble des résines UV-NIL.

De plus, nous avons évalué l'influence de la dose d'exposition sur le taux de contraction. Les doses d'exposition de la PAK-01 et de l'AMONIL étant élevées, nous avons procédé à cette étude seulement sur la NILTM105. Plusieurs films d'épaisseurs initiales comprises entre 120 et 650 nm ont été exposés avec des doses variant entre 60 et 2000 mJ/cm^2 (doses supérieures au seuil de polymérisation). Nous avons ensuite calculé les taux de contraction pour ces différents cas. Le résultat est présenté sur le graphique de la Figure 3.8.

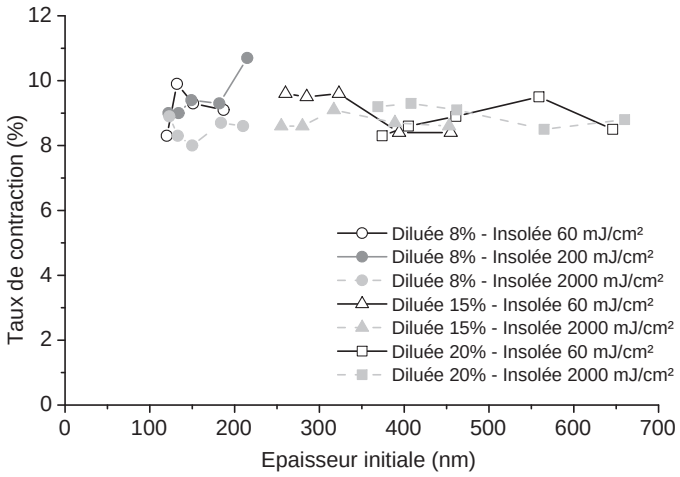


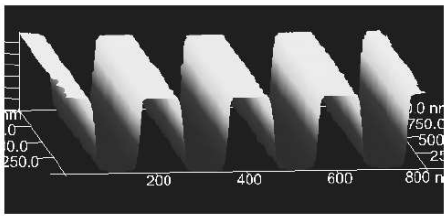
FIG. 3.8 – *Contraction verticale des films de NILTM105 en fonction de la dose d'exposition. Le taux de contraction est normalisé par rapport à l'épaisseur initialement déposée.*

Ce graphique montre que la contraction des films de NILTM105 est indépendante de la dose d'exposition pour des doses supérieures au seuil de polymérisation. Ce résultat tend à confirmer l'hypothèse précédente : la densification serait induite par la polymérisation. C'est pourquoi avec des doses supérieures au seuil de polymérisation, aucune contraction supplémentaire n'est observée.

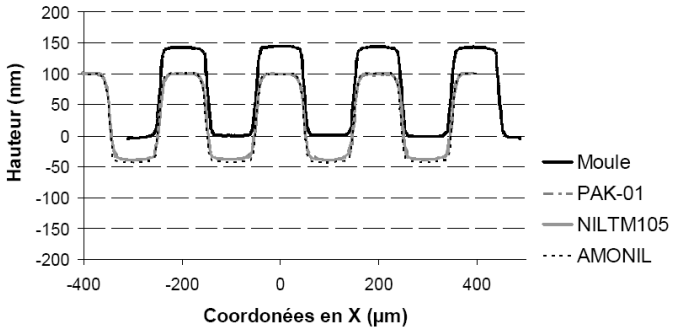
Par ailleurs, nous avons cherché à déterminer les taux de contraction de ces résines dans des motifs. Pour cela, nous avons pressé un moule présentant un réseau de lignes isodenses de 100 nm et de 150 nm de profondeur dans 180 nm de NILTM105, AMONIL et PAK-01. Les motifs du moule et de résine ont ensuite été analysés par AFM-CD, le Veeco Instruments Dimension X3D Atomic Force Microscope. La Figure 3.9 présente le résultat de cette caractérisation.

Les courbes de la Figure 3.9 (b), moyennées sur 20 lignes de mesure, montrent que le profil des motifs du moule et de ceux des résines se superposent. Cependant, une caractérisation quantifiée est nécessaire pour conclure à une contraction possible. Le Tableau 3.9 (c) présente les résultats des mesures obtenues lors de la caractérisation par AFM-CD. Les valeurs présentées dans ce Tableau sont moyennées sur 240 mesures. La localisation de ces mesures sur les motifs est schématisée sur la Figure 3.9 (d). Si la contraction dans les motifs se fait de manière isotrope (cas le plus difficile à détecter), elle est de l'ordre de 4 à 5 % dans deux directions. L'examen des valeurs du Tableau 3.9 (c) montre un taux de contraction isotrope de 1 à 4 %, et ce pour les trois résines.

D'après ces résultats, il semblerait que la contraction du film de résine, comprimée avec des motifs largement sub-microniques, soit nettement plus faible que sur les grandes surfaces planes.



(a) Image AFM-CD reconstruite

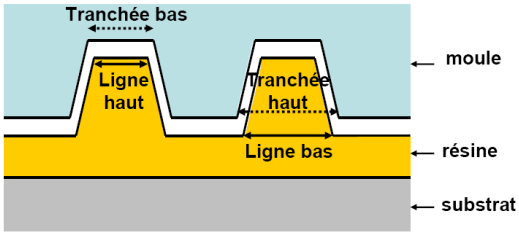


(b) Ligne de mesure du motif sur le moule et les résines

	Largeur bas	Largeur milieu	Largeur haut	Hauteur
Tranchée du moule	89 nm	97 nm	105 nm	143 nm

Ligne imprimée correspondante	Largeur haut	Largeur milieu	Largeur bas	Hauteur
NILTM105	87 nm	96 nm	106 nm	137 nm
AMONIL	85 nm	95 nm	103 nm	142 nm
PAK-01	88 nm	96 nm	106 nm	137 nm

(c) Valeurs moyennées des mesures AFM



(d) Schéma simplifié des mesures

FIG. 3.9 – *Caractérisation de lignes isodenses de 100 nm par AFM-CD : (a) Image reconstruite du moule (b) motifs du moule et des trois résines étudiées (c) résultats statistiques des mesures obtenues par AFM-CD et (d) schéma représentant la localisation des mesures reportées dans le tableau c.*

Cette plus faible compaction pourrait être liée à l'augmentation de la surface de contact entre le moule et la résine (cf. schéma de la Figure 3.10). Dans ce cas, les énergies d'interaction entre le moule et la résine pourraient être responsables de ce comportement.

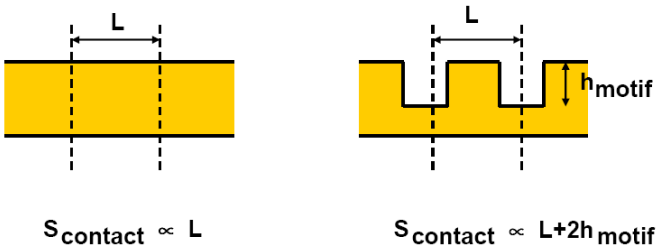


FIG. 3.10 – *Schéma représentant l'augmentation locale de la surface de contact entre le moule et la résine pour un moule sans motifs et un moule avec motif.*

Pour confirmer cette tendance observée, il serait nécessaire de réaliser des expériences complémentaires avec des motifs plus larges et plus hauts (entre 200 et 500 nm). Ainsi, si une contraction isotrope de 4 ou 5 % (correspondant à une contraction glogale de 9%) a effectivement lieu, elle sera plus facilement détectée.

II.6 Conclusion

Nous avons vu en début de ce chapitre que les résines UV-NIL doivent répondre à un certain nombre de critères. La plupart des contraintes sont spécifiques à l'UV-NIL. D'autres sont liées à l'introduction de cette technique dans l'industrie de la microélectronique. En contre partie, les critères sont relâchés par rapport aux résines de lithographie optique en ce qui concerne le contraste de la résine, la rugosité de bord des lignes et le fort pouvoir résolvant lié à la diffusion des espèces réactives. Parmi les nombreux critères auxquels doivent satisfaire les résines UV-NIL, nous avons évalué dans cette partie des critères importants pour l'intégration de l'UV-NIL "spin coating" dans un procédé industriel, à savoir :

- la gamme d'épaisseurs des films déposés,
- leur photo-sensibilité (essentiellement liée au rendement du procédé),
- les interactions avec la couche anti-adhésive (responsables de sa dégradation)
- la contraction des films de résine lors de l'exposition (afin de garantir un transfert fidèle des motifs du moule dans la résine)

Les principaux résultats sur les trois résines sont regroupés dans le Tableau 3.3.

Résine	NILTM105	AMONIL	PAK-01
Composition chimique	Monomère : Laromer Photoinitiateur : Irgacure 379 Solvant : Ethyl Lactate	-	-
Polymérisation	radicalaire	radicalaire	radicalaire
Viscosité (mPa.s)	740	35	75
Epaisseur des films étalés (nm)	60 - 800	170 - 350	120 - 500
Sensibilité (mJ/cm^2)	2	200	1000
Taux de contraction verticale	9%	9%	9%
Contraction dans les motifs (dans 2 directions)	1 à 4 %	1 à 4 %	1 à 4 %

TAB. 3.3 – *Tableau récapitulatif des principales propriétés des résines UV-NIL étudiées : NILTM105, AMONIL, PAK-01.*

S'ajoutent à ces caractérisations la mesure de la viscosité de la résine développée au laboratoire. Cette mesure nous a permis de vérifier que les résines utilisées présentent effectivement de faibles valeurs (inférieures à 1 Pa.s). A partir de là, il nous est maintenant possible d'étudier un paramètre important pour l'intégration de l'UV-NIL par "spin-coating" dans un procédé technologique industriel, et spécifique à la nanoimpression : la minimisation et l'uniformité de l'épaisseur de résine résiduelle en fond des motifs. Nous allons donc nous concentrer sur cette problématique dans la dernière section de ce chapitre afin de déterminer dans quelles conditions expérimentales (du pressage et des dessins des moules) il est nécessaire de se positionner pour que ces deux critères soient satisfaits.

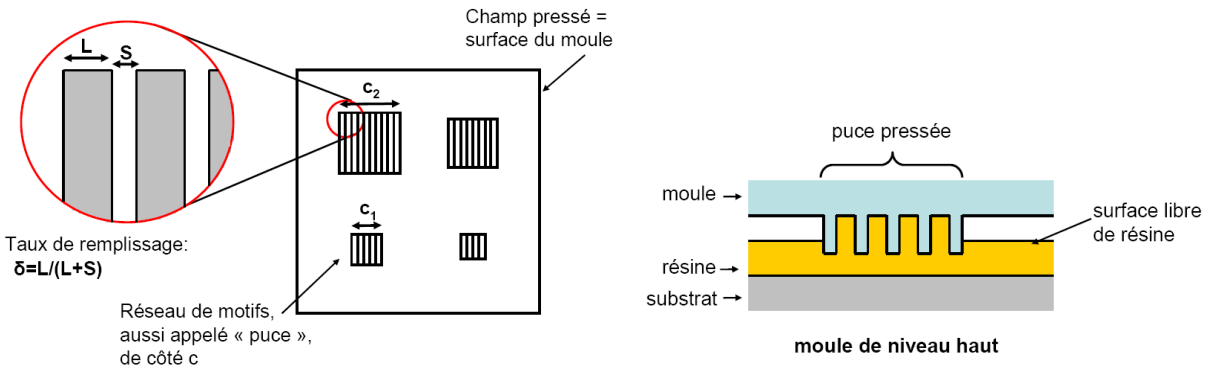
III Caractérisation de l'homogénéité du pressage

III.1 Problématique

En nanoimpression thermique ou UV-NIL, la qualité de la lithographie est évaluée par trois paramètres qui sont : la fidélité de reproduction des motifs du moule (obtenue par un remplissage total des motifs, sans arrachage ni contraction de la résine dans les motifs), l'absence de défaut (de type capillaire) [40, 41], ainsi qu'une épaisseur de résine résiduelle en fond des motifs, notée h_r (voir Figure 1.11 du chapitre 1), la plus faible et la plus uniforme possible sur tout le champ pressé afin de garantir un transfert fidèle des motifs par gravure plasma (voir paragraphe III.3 du chapitre 1). Nous nous sommes concentrés dans cette thèse sur l'évaluation de l'épaisseur de la couche de résine résiduelle en fond de motif.

Cette épaisseur de résine résiduelle est le résultat de l'écoulement de la résine au cours du pressage, qui est lui même régi par plusieurs paramètres :

- La force motrice (force capillaire et pression appliquée).
- La grandeur mécanique caractéristique du fluide (la viscosité notée η).
- La géométrie des motifs (la largeur L, le taux de remplissage $\delta = L/(L+S)$, S étant l'espace entre les motifs, la surface totale de la puce imprimée de côté c_i). Ces différents paramètres sont schématisés sur la Figure 3.11.
- L'épaisseur initiale du film de résine (noté h_i).
- Le temps de pressage t.



(a) Vue de dessus

(b) Vue de coupe

FIG. 3.11 – *Schéma représentant les différentes grandeurs géométriques utilisées par la suite.*

Les critères imposés sur l'épaisseur de la couche de résine résiduelle sont :

- Une homogénéité à l'intérieur d'une même puce.
- Une homogénéité de puce à puce.
- Une faible valeur.

L'objectif de cette étude est alors de déterminer, en fonction du dessin choisi sur le moule (c et δ), dans quelle gamme de viscosité et de temps de pressage il est nécessaire de se positionner pour obtenir une épaisseur de résine résiduelle répondant à ces critères.

Or, lors du pressage de puces réelles comportant des motifs, l'écoulement de la résine est complexe et sa description par des équations analytiques simples n'est pas aisée. De ce fait, nous nous positionnons dans des conditions expérimentales où l'écoulement est simplifié au maximum. Pour cela, nous étudions d'abord le cas de géométries simples : des puces de côté c, sans motif, comme le montre le schéma de la Figure 3.12 (a), en utilisant un modèle mécanique développé par T. Leveder [84] dans le cadre de sa thèse. Ce modèle nous permet de calculer de manière prédictive l'épaisseur de la couche de résine résiduelle en fond de motif.

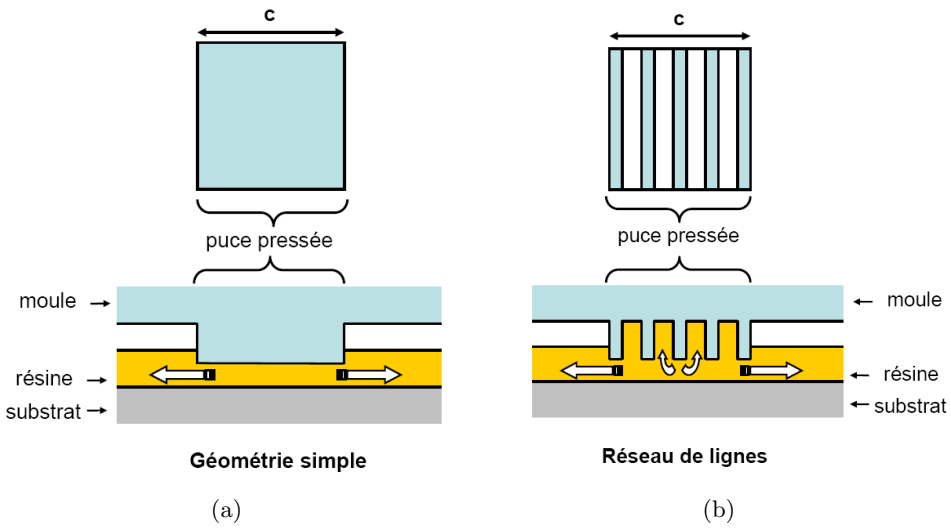


FIG. 3.12 – *Schémas représentant le pressage de deux puces : (a) des géométries simples (utilisées par le modèle), et (b) des puces présentant des motifs réels (réseaux de lignes).*

Nous nous baserons sur ce modèle pour déterminer, dans la première partie de cette étude, l'homogénéité de l'épaisseur de résine résiduelle de puce à puce pour des puces de surface c_i^2 variables, et nous comparerons ces résultats aux résultats expérimentaux.

Dans un deuxième temps, les puces pressées présenteront des géométries plus complexes, proches de celles utilisées dans l'industrie : les carrés simples seront remplacés par des réseaux de lignes (voir la Figure 3.12 (b)). Nous observerons alors dans ce cas l'influence du taux de remplissage δ sur l'épaisseur de la couche de résine résiduelle en fond de motif, pour des puces de surface différentes.

Le remplissage des cavités du moule est à première vue le résultat d'un phénomène dynamique d'écoulement de la résine sous une contrainte, la diminution de la distance moule/substrat. L'épaisseur de la couche de résine résiduelle est alors la résultante de ce mouvement. L'écoulement de la résine ne pouvant être caractérisé en temps réel, il est nécessaire de nous positionner dans des conditions expérimentales qui permettent, *a posteriori*, de remonter à l'écoulement de la résine. Pour ce faire, le moule est pressé plus ou moins longtemps, puis la résine est figée par la photo-polymérisation, nous donnant ainsi accès à des images de l'écoulement. La mesure de l'épaisseur de résine résiduelle à ces différents temps devrait ainsi nous permettre d'accéder à une quantification de l'écoulement.

III.2 Etude du pressage de géométries simples

Nous nous plaçons dans un premier temps dans des conditions expérimentales simplifiées où les équations de mécanique des fluides habituellement utilisées à l'échelle macroscopique (de l'ordre du centimètre ou du millimètre) sont encore adoptées pour décrire les écoulements de fluides d'une centaine de nanomètres d'épaisseur [85]. Le modèle mécanique développé est une application de la loi de Stefan à une géométrie axisymétrique, où la puce a une géométrie simple (un disque de surface identique au carré pressé et de rayon équivalent R tel que $c = R\sqrt{\pi}$) et est pressée dans la résine, comme schématisé sur la Figure 3.12 (a). La surface autour de la puce (appelée "surface libre" de résine) sert alors de réservoir pour accumuler la résine chassée sous la puce. Dans ce modèle, nous considérons que les différentes puces imprimées, séparées d'au moins 7 mm, n'interagissent pas entre elles.

Ce modèle, détaillé en Annexe C, décrit la variation de l'épaisseur de résine présente sous la surface pressée (h_r) au cours du temps. Il va nous permettre d'évaluer l'homogénéité de l'épaisseur de résine résiduelle de puce à puce pour différentes surfaces.

III.2.1 Variation de h_r de puce à puce

Le modèle visqueux décrit l'enfoncement du moule, traduit par la variation de l'épaisseur de la couche de résine résiduelle au cours du temps :

$$h_r(t) \;=\; h_i \cdot (1 + \frac{t}{\tau})^{-\frac{1}{2}} \qquad\qquad avec\ \frac{1}{\tau} \;=\; \frac{h_i^2}{\eta\ R^2} \;\cdot\; \frac{F}{2\pi\ R^2} \tag{3.1}$$

Où $h_r(t)$ est l'épaisseur de résine résiduelle en fond de motif à l'instant t et h_i est l'épaisseur initiale de résine. Dans cette équation, τ représente un temps caractéristique qui est seulement dépendant de paramètres invariants avec le temps : l'épaisseur initiale de résine h_i, la viscosité de la résine η, la force appliquée en face arrière du moule F, la surface de la puce, représentée par son rayon équivalent R. Ce temps caractéristique τ peut être considéré comme une valeur de seuil que la durée de pressage doit dépasser pour atteindre un régime que l'on peut considérer comme étant "stationnaire" à nos échelles de temps (pour des vitesses d'enfoncement inférieures à 1 nm/min). Ainsi, lorsque $t \gg \tau$, nous parlerons de "régime stationnaire" de l'enfoncement du moule.

Afin de caractériser la variation de l'épaisseur de résine résiduelle avec des temps de pressage expérimentaux usuels (compris entre 1 et 300 secondes), les puces doivent être convenablement dimensionnées. Nous utilisons alors l'équation 3.1 pour estimer des surfaces de puce avec lesquelles cette variation pourra être expérimentalement observable dans ces gammes de temps. Ainsi, nous travaillons avec des puces de 1, 2 et 6 mm de côté, correspondant respectivement à $\tau_{1mm} = 0.19$ s, $\tau_{2mm} = 3.1$ s et $\tau_{6mm} = 251$ s (calculés avec F = 1000 N, $\eta = 1$ Pa.s et $h_i = 180$ nm). Une représentation de l'évolution de h_r au cours du temps, calculée à partir du modèle, pour des puces de dimensions comprises entre 1 et 6 mm de côté est reportée sur le graphique de la Figure 3.13.

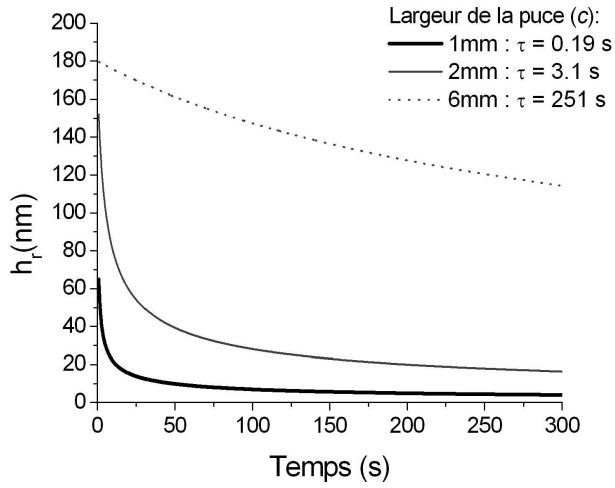


FIG. 3.13 – *Représentation graphique de l'équation 3.1 du modèle mécanique : variation de h_r au cours du temps pour des puces de différentes surfaces, avec h_i=180 nm, F=1000N et η=1 Pa.s.*

Ce graphique montre que pour un temps de pressage t inférieur à 300 secondes, les épaisseurs de résine résiduelle, sous les puces de surfaces différentes, ne sont pas égales. De plus, la vitesse d'enfoncement du moule, représentée par la pente de chaque courbe, diminue lorsque la surface de la puce augmente. Ainsi, pour obtenir des épaisseurs de résine résiduelles proches dans deux puces de surfaces différentes, il sera nécessaire de procéder à un pressage avec un temps très long.

Nous avons cherché à vérifier expérimentalement le comportement décrit par ce modèle. Pour cela, nous avons utilisé un moule (comme celui schématisé Figure 3.12 (a)) présentant des carrés de côté $c = 1$ et 2 mm, et de profondeur 145 nm. Nous avons pressé ce moule grâce à l'EVG770 dans un film de 185 nm de NILTM105 (de viscosité 740 mPa.s) avec une pression de 1 bar (10^5 Pa) et différents temps de pressage. L'épaisseur de résine résiduelle en fond de motif a été mesurée au MEB après clivage au centre de la puce. Le graphique de la Figure 3.14 représente les mesures expérimentales de h_r ainsi obtenues.

Sur ce graphique, nous retrouvons la tendance décrite par le modèle théorique, à savoir une décroissance de l'épaisseur de résine résiduelle en fonction du temps, et une décroissance plus rapide pour des puces de petite surface ($c = 1$ mm). Cependant, les valeurs obtenues ne sont pas en accord avec celles prédites par le modèle. En effet, d'après le modèle, une puce de 1 mm de côté, pressée pendant 300 secondes, devrait présenter une valeur de h_r inférieure à 10 nm alors qu'expérimentalement, cette valeur avoisine 50 nm. Cette différence est due aux hypothèses simplificatrices du modèle, qui ne tient pas compte des phénomènes présents au niveau des "surfaces libres" du moule (zones hors des motifs). En effet, dans le modèle, nous avons supposé que seule la surface des puces du moule est en contact avec la résine. Or, l'observation des puces imprimées nous montre qu'expérimentalement ce n'est pas le cas.

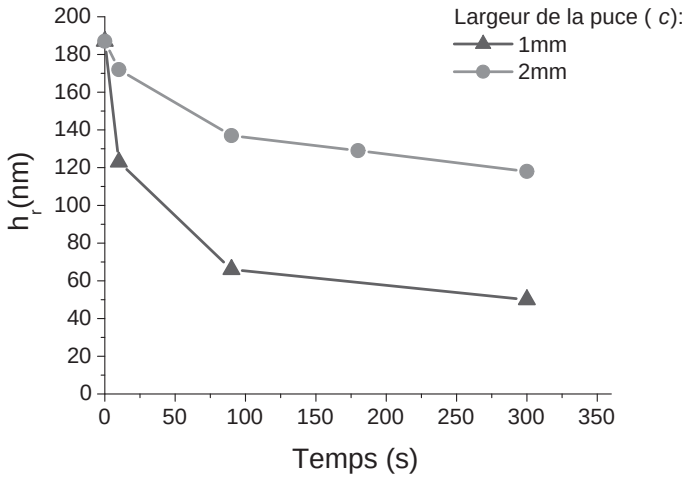


FIG. 3.14 – *Mesures expérimentales de l'épaisseur de résine résiduelle en fond de motif (h_r) à différents temps de pressage et pour des puces de surfaces différentes.*

Ce modèle sous-estime donc cette surface de contact, ce qui se traduit par des valeurs de τ et h_r théoriques trop faibles. Même si les valeurs numériques du modèle ne sont pas en adéquation avec les valeurs expérimentales, ce modèle permet cependant de décrire la variation de l'épaisseur de résine résiduelle sous les puces au cours du temps, pour des puces de dimensions différentes. Nous allons donc nous en servir pour définir les conditions expérimentales dans lesquelles il est nécessaire de se positionner pour obtenir des valeurs de h_r faibles et uniformes entre deux puces de surfaces différentes. Pour illustrer cela, prenons le cas de deux puces de côté c_1 et c_2, caractérisées respectivement par τ_1 et τ_2. Nous cherchons à évaluer à quel temps de pressage nous obtiendrons $\Delta\ h_r$ et $h_{r1,2}$ faibles ($\Delta\ h_r$ étant définit comme $\Delta\ h_r\ =\ h_{r2}\ - h_{r1}$). Prenons comme exemple des valeurs de Δh_r de 5 nm pour h_i=200 nm. La condition de $\Delta\ h_r$ et h_r faible est alors équivalente à $\frac{\Delta\ h_r}{h_i}\ \approx\ 3\%$.

$$\Delta\ h_r = h_{r2} - h_{r1}\ =\ \frac{h_i}{\sqrt{1+\frac{t}{\tau_2}}} - \frac{h_i}{\sqrt{1+\frac{t}{\tau_1}}}\ \ d'ou\ \ \frac{\Delta\ h_r}{h_i}\ =\ \frac{1}{\sqrt{1+\frac{t}{\tau_2}}} - \frac{1}{\sqrt{1+\frac{t}{\tau_1}}} \qquad (3.2)$$

Trois cas de figure sont alors possibles : $t \gg max(\tau_i)$, $t \ll min(\tau_i)$ et $t \approx \tau_i$.

- Lorsque $t \gg max(\tau_i)$, l'équation 3.2 devient : $\frac{\Delta\ h_r}{h_i} \approx \frac{\sqrt{\tau_2} - \sqrt{\tau_1}}{\sqrt{t}}$. Ceci équivaut alors à $t \approx \frac{(\sqrt{\tau_2} - \sqrt{\tau_1})^2}{3\%^2}$. Prenons un exemple où τ_2=100 μs et τ_1=50 μs. D'après la dernière formule, le temps à partir duquel $\Delta\ h_r$ et h_r sont faibles est $t \approx 10$ ms. A $t = 10$ ms, les valeurs de h_{r1} et h_{r2} obtenues valent 18 et 12 nm. Ainsi, dans ces conditions, nous respectons à la fois la condition de faible épaisseur de résine résiduelle et d'homogénéité de puce à puce, même pour des surfaces différentes.
- Lorsque $t \ll min(\tau_i)$, l'équation 3.2 devient : $\frac{\Delta\ h_r}{h_i} \approx \frac{t\ (\tau_2 - \tau_1)}{2\ \tau_1\ \tau_2}$. Ceci équivaut alors à $t \approx \frac{2\ \tau_1\ \tau_2\ \cdot\ 3\%}{(\tau_2 - \tau_1)}$. Prenons un exemple où τ_1=100 s et τ_2=200 s. Alors, le temps à partir duquel $\Delta\ h_r$ et h_r sont faibles est $t \approx 12$ s. Cependant, dans cette situation, le moule est à peine enfoncé, puisque h_{r1} et h_{r2} valent environ 170 et 175 nm. La condition de h_r faible n'est alors pas respectée dans cette configuration.
- Enfin, lorsque $t \approx \tau_i$, l'équation 3.2 devient : $\frac{\Delta\ h_r}{h_i} = \sqrt{\frac{t\ (\tau_2 - \tau_1)}{(\tau_2 + t) \cdot (\tau_1 + t)}}$. Prenons un exemple où τ_1=4 s et τ_2=5 s. Alors, le temps à partir duquel $\Delta\ h_r$ et h_r sont faibles est $t \approx 1.5$ s. Cependant, dans cette situation, h_{r1} et h_{r2} valent environ 153 et 157 nm. La condition de h_r faible n'est alors pas respectée dans cette configuration.

Ainsi, ces règles de calcul nous montrent qu'il est nécessaire de se positionner dans le cas où $t \gg max(\tau_i)$ pour vérifier à la fois la condition de faible épaisseur de résine résiduelle et d'homogénéité entre les puces. Les régimes $t \ll min(\tau_i)$ ou $t \approx \tau_i$, doivent donc être évités.

Or, pour satisfaire la condition $t \gg max(\tau_i)$ tout en utilisant des temps de pressage usuels (compris entre une et quelques dizaines de secondes), il est nécessaire que les valeurs des τ_i soient très petites, ce qui correspond à des faibles surfaces de puces. Prenons comme limite $t \approx 1000\ \tau$ et t_{max}=10 s, alors τ_{max}=100 ms, ce qui correspond à $R_{max} \approx 0.5$ mm.

Ces résultats mettent donc en évidence une limitation majeure du procédé d'UV-NIL par "spin-coating" pour obtenir des épaisseurs de résine résiduelle faibles et homogènes de puce à puce, lorsque celles-ci présentent des surfaces différentes et que les temps de pressage sont courts.

Une solution pour éviter cette limitation sur la surface de la puce est de jouer sur les autres paramètres η et F. Cependant, l'équation 3.1 nous montre que ces paramètres influent peu en comparaison avec la dimension de la puce (qui a une puissance 4).

III.2.2 Variation de h_r dans une puce

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'homogénéité de l'épaisseur de résine résiduelle dans une puce, en fonction de la surface de la puce. Pour cela, il est nécessaire de comprendre l'origine de l'hétérogénéité possible.

Lorsque le moule est pressé dans la résine, il se produit à l'endroit de la puce imprimée, un écoulement de la résine, qui se traduit par un gradient de pression dans le fluide (du centre vers les bords), comme schématisé sur la Figure 3.15.

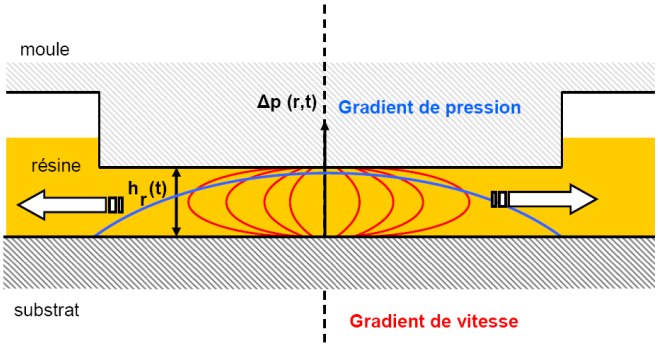


FIG. 3.15 – *Schéma représentant le gradient de vitesse et le gradient de pression dans la résine lors du pressage d'une puce sans motif.*

Ce gradient de pression dans la résine exerce des contraintes sur les parois au contact avec la résine (le moule et le substrat), qui engendrent une déformation de celles-ci. Compte-tenu de son épaisseur importante, le moule est considéré comme rigide et indéformable par rapport au substrat de silicium. Ainsi, le gradient de pression provoque une déformation du substrat uniquement. Cette déformation du substrat se traduit alors par une épaisseur de résine non uniforme dans la puce après exposition et démoulage. De plus, plus la surface de la puce est grande, plus le gradient de pression dans la résine est important. Ceci devrait donc se traduire par une plus grande déflexion du substrat et donc une variation de h_r plus importante.

Afin de vérifier expérimentalement ce comportement, nous avons réalisé plusieurs pressages et mesuré la valeur de h_r au travers des puces comme schématisé sur la Figure 3.16. Le moule utilisé présente des puces de surface différentes (de 2 et 4 mm de côté) et une profondeur de 145 nm. Ce moule est pressé à l'aide de l'EVG770, avec une pression de 1 bar (10^5 Pa) pendant un temps de 300 secondes dans un film de NILTM105 déposé avec une épaisseur de 185 nm. Les mesures de h_r ont été obtenues par ellipsométrie, avec un pas de mesure de 200 μm. Les résultats de ces mesures sont présentés sur le graphique de la Figure 3.17.

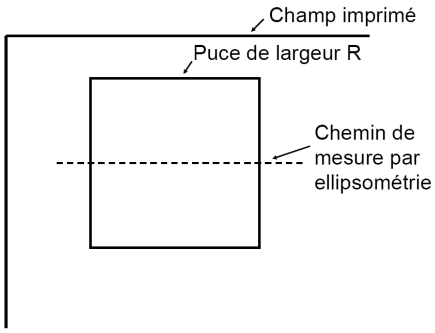


FIG. 3.16 – *Schéma représentant le chemin de mesure de h_r au travers de la puce par ellipsométrie par pas de 200 μm.*

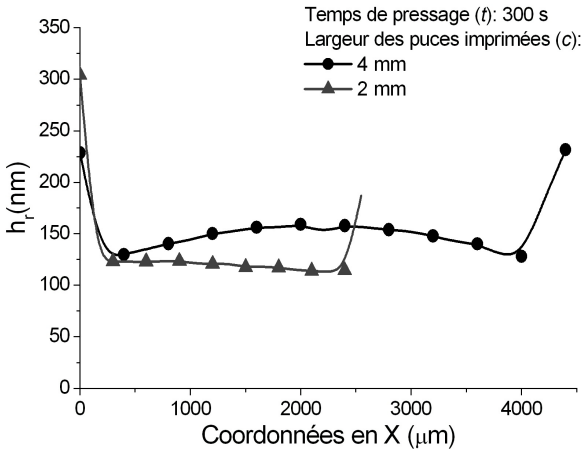


FIG. 3.17 – *Mesures expérimentales des valeurs de h_r au travers de deux puces (de surfaces différentes) imprimées avec un temps de pressage égal à 300 secondes.*

Ce graphique nous permet de vérifier expérimentalement les résultats attendus. En effet, nous observons expérimentalement une variation de l'épaisseur de résine dans la puce imprimée, atteignant une valeur maximale en bord de puce. De plus, cette variation d'épaisseur dans une puce est clairement fonction de la surface de la puce (représentée ici par la largeur du côté) puisque, pour un temps de pressage fixe, nous mesurons une variation de h_r égale à 32 nm dans une puce de 4 mm de côté, alors que pour une puce de 2 mm de côté, cette variation de h_r n'est pas mesurable. Cette variation de h_r, de l'ordre de 30 nm pour des puces de quelques millimètres de côté, est donc habituellement négligeable, mais elle devient importante lorsque l'épaisseur de résine résiduelle est de cet ordre de grandeur, ce qui est l'objectif visé.

Grâce à cette observation, nous mesurerons donc par la suite les épaisseurs de résine toujours au centre pour pouvoir comparer ces épaisseurs d'une puce à l'autre.

En conclusion, nous avons évalué de manière expérimentale la variation de l'épaisseur de résine résiduelle dans une puce. **Nous avons mis en évidence que la variation de l'épaisseur de résine résiduelle dans une puce est importante quand la surface de la puce est grande. Afin d'obtenir une épaisseur de résine uniforme dans une puce, il est alors nécessaire d'utiliser des puces de petites dimensions (si le dessin du moule le permet), ou atteindre des temps de pressage très grands par rapport à τ. Alors, l'épaisseur de résine résiduelle sera à la fois faible et uniforme dans la puce.**

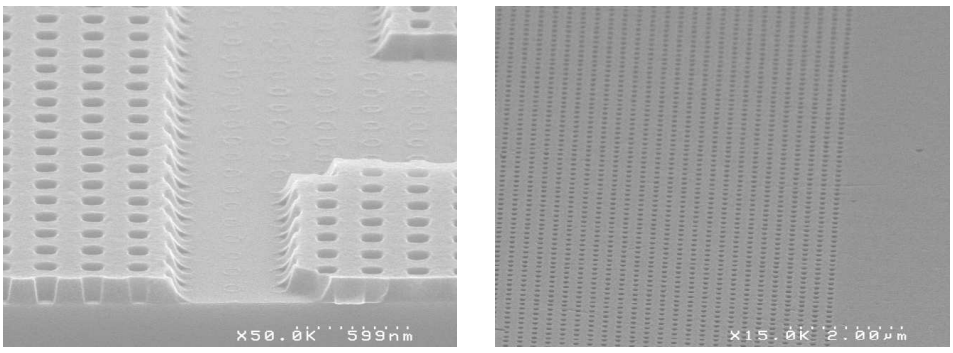
Maintenant que nous connaissons les variations de h_r dans une puce et de puce à puce, sans motif, en fonction de sa surface, nous nous intéressons au comportement de la résine lors du pressage de puces avec motifs. Comme nous l'avons souligné précédemment, le modèle visqueux décrit la variation de l'épaisseur de résine résiduelle au cours du temps pour une puce de géométrie simple (des carrés sans motifs). Il ne peut donc pas être utilisé pour décrire le comportement de la résine dans des puces avec motifs (lignes, vias,...). Il peut cependant nous aider à comprendre qualitativement les phénomènes observés lorsque de tels motifs sont pressés.

III.3 Etude du pressage de motifs

L'objectif de cette étude est de comprendre comment varie l'épaisseur de résine résiduelle en fond de motif au cours du temps pour des puces de surface différente (de largeur c) et différents taux de remplissage $\delta = L/(L+S)$ (L et S étant respectivement les largeurs et les espaces des motifs de résine). Ainsi, nous évaluerons les différents régimes d'écoulement de la résine et nous pourrons déterminer les règles à respecter sur les paramètres géométriques pour obtenir des épaisseurs de résine résiduelle faibles et homogènes de puce à puce.

III.3.1 Protocole expérimental

L'évaluation de l'épaisseur de résine résiduelle en fond de motif d'une puce a un sens uniquement lorsque les motifs de la puce sont complètement remplis. C'est ce que nous appelons un "remplissage total" des motifs. Les photos MEB de la Figure 3.18 mettent en évidence pourquoi il est important de se placer dans ces conditions de remplissage total avant d'évaluer l'épaisseur de la couche de résine résiduelle. La photo (a) reflète le pressage de plots de 100 nm de largeur espacés de 150 nm et de 150 nm de hauteur dans 120 nm de NILTM105. Dans ces conditions, l'épaisseur initiale du film de résine est insuffisante pour remplir le volume des cavités du moule. En effet, sur une période du motif, le volume de résine disponible, $V_{resine} = 7.5 \times 10^6$ nm^3 et le volume à remplir $V_{cavite} = 7.9 \times 10^6$ nm^3. Dans ces conditions, il est possible de mesurer des épaisseurs de résine résiduelle, mais cette valeur n'a pas de sens puisque certains motifs ne sont pas reproduits. La photo (b) de cette Figure montre le résultat du pressage des mêmes motifs dans 180 nm de NILTM105. Dans ces conditions, la quantité de matière est suffisante pour remplir les cavités du moule ($V_{resine} = 11.3 \times 10^6$ nm^3 sur une période du motif). Nous nous placerons donc dans ce cas par la suite pour étudier les épaisseurs de résine résiduelle.



(a) (b)

FIG. 3.18 – *Photos MEB des motifs (vias de 100 nm de large, espacés de 150nm et de 150 nm de profondeur) imprimés dans 120 nm (a) et dans 180 nm de résine (b). Avec un film de 120 nm de résine, la quantité de résine (calculée sur une période) est insuffisante pour remplir les cavités du moule, d'où l'apparition de défauts liés au pressage.*

L'objectif de cette section est de mettre en évidence l'impact du taux de remplissage d'un motif ainsi que celui de sa surface sur l'épaisseur de résine résiduelle. Lors du pressage de puces sans motif, nous avons seulement évalué l'enfoncement du moule dans la résine, qui reflète l'écoulement de la résine. Lorsque la puce présente des motifs, nous pensons qu'il se produit

d'abord un remplissage des cavités du moule par effet capillaire, puis un écoulement de la résine sous la puce sous l'effet de la pression appliquée par le moule. La phase d'écoulement sera décrite par le temps caractéristique τ calculé précédemment. Par ailleurs, le temps caractéristique lié aux forces de capillarité ($\tau_{capillaire}$) peut lui aussi être évalué. Il dépend de la viscosité de la résine (η), de la tension de surface du moule et de la résine (σ) et de la distance à parcourir (D), soit la hauteur des motifs (h_m) dans notre cas, selon l'équation 3.3 [86].

$$\tau_{capillaire} \; = \; D \; / \; \frac{\sigma}{\eta} \tag{3.3}$$

Un ordre de grandeur du temps caractéristique des forces capillaires $\tau_{capillaire}$ a été calculé pour notre système : il est de l'ordre de la microseconde. De ce fait, lors du pressage de puces de surface millimétrique, $\tau_{capillaire} \approx 1\mu s \; \ll \; \tau_{ecoulement}$ (0.2 à 250 s), ce qui confirme la séquence proposée précédemment : remplissage des motifs par capillarité, puis écoulement. Le remplissage par capillarité induit donc des épaisseurs de résine résiduelle différentes pour des valeurs de δ différentes, par simple effet de conservation locale du volume de résine. Puis l'écoulement de la résine induit un déplacement de la résine sur de plus grandes distances, ce qui tend à uniformiser l'épaisseur de résine résiduelle entre deux puces de δ différent.

Ainsi, pour observer expérimentalement le comportement de la résine dans différentes situations, nous nous plaçons dans les cas expérimentaux suivants, où la surface de la puce varie :

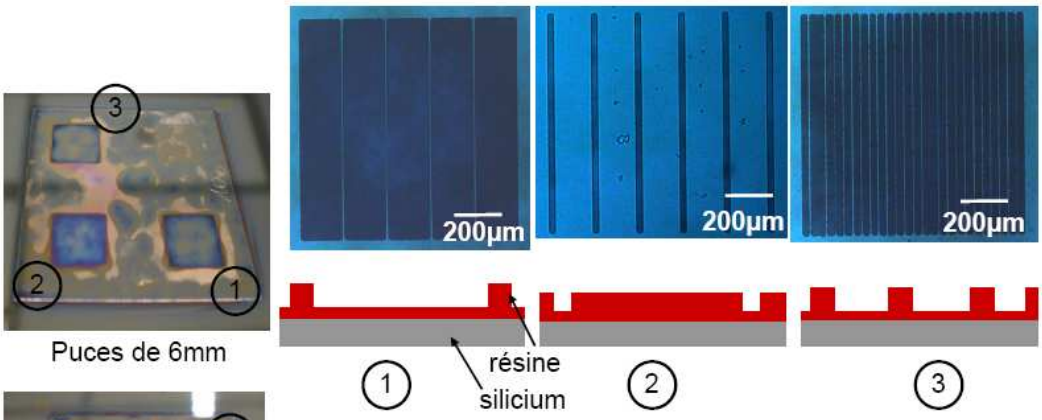
- Puce de 6 mm de côté : $\tau_{capillaire} \; \ll \; t_{pressage} \; < \; \tau_{6mm}$
- Puce de 1 mm de côté : $\tau_{capillaire} \; \ll \; \tau_{1mm} \; \approx \; t_{pressage}$
- Puce de 100 μm de côté : $\tau_{capillaire} \; \approx \; \tau_{100\mu m} \; \ll \; t_{pressage}$

De plus, pour chaque surface de puce, plusieurs motifs sont étudiés, avec des taux de remplissage δ différents. Ces différents cas sont récapitulés Tableau 3.4.

Largeur de la puce	Motif						Presse
	1	2	3	4	5	6	
6 mm	δ=0.05	δ=0.86	δ=0.25	-	-	-	EVG770
1 mm	δ=0.05	δ=0.86	δ=0.25	-	-	-	EVG770
100 μm	-	-	-	δ=0.5	δ=0.84	δ=0.9	EVG620

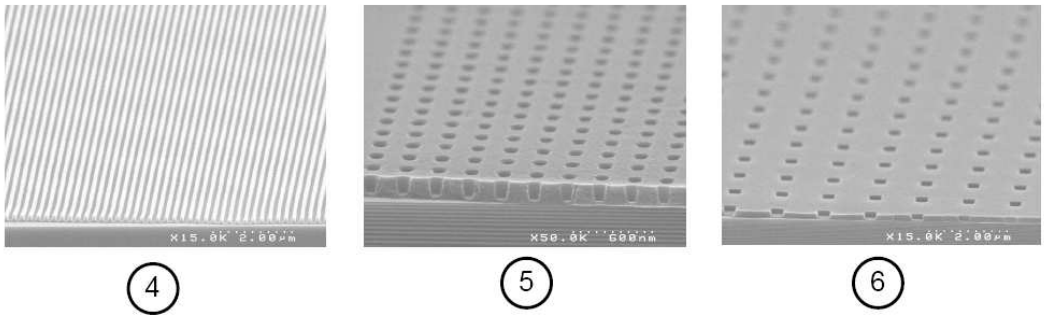
TAB. 3.4 – *Tableau récapitulatif des différents motifs et de leur δ associé, pour chaque taille de puce.*

Les schémas et photos de la Figure 3.19 détaillent les motifs 1, 2 et 3 (utilisés avec des surfaces de 1 et 6 mm) et la Figure 3.20 décrit les motifs 4, 5 et 6. Les largeurs de lignes et des espaces mentionnés sont ceux des motifs de résine. Pour chaque motif observé à différents temps de pressage, les valeurs de h_r sont mesurées au centre des puces par microscopie électronique à balayage après clivage des puces.



Motif n°	Largeur de la ligne (L)	Espace entre les lignes (S)	Taux de remplissage δ=L/(L+S)
1	10 µm	180 µm	0,05
2	180 µm	30 µm	0,86
3	10 µm	30 µm	0,25

FIG. 3.19 – *Motifs des puces de 6 mm et de 1 mm de côté. Ces différents motifs permettent de couvrir une large gamme de δ (de 0.05 à 0.86). Les photos optiques montrent les motifs de résine obtenus par pressage.*



Motif n°	Largeur du motif (L)	Espace entre les motifs (S)	Taux de remplissage δ=L/(L+S)	Largeur de la puce
4 (lignes)	100 nm	100 nm	0,5	100 µm
5 (vias)	100 nm	150 nm	0,84	10 µm
6 (vias)	300 nm	900 nm	0,9	50µm

FIG. 3.20 – *Motifs des puces de largeurs inférieures à 100 µm. Ces différents motifs (lignes et vias) permettent de couvrir une gamme de δ de 0.5 à 0.9. Les photos MEB montrent les motifs de résine obtenus par pressage avec l'EVG620.*

III.3.2 Cas des puces de 6 mm de large

Dans un premier temps, nous nous positionnons dans le cas où $\tau_{capillaire} \ll t_{pressage} < \tau_{6mm}$. Dans ce cas, aux temps de pressage considérés, le régime capillaire sera terminé et l'enfoncement du moule est très lent. Le moule utilisé contient trois puces de 6 mm de côté (c), avec δ variant de 0.05 à 0.86. Ce moule est imprimé à l'aide de l'EVG770 dans 180 nm de NILTM105 avec une pression de 1 bar (10^5 Pa) et des temps variant entre 1 et 3600 secondes. Le graphique de la Figure 3.21 présente alors la variation de l'épaisseur de résine résiduelle au cours du temps dans ces puces.

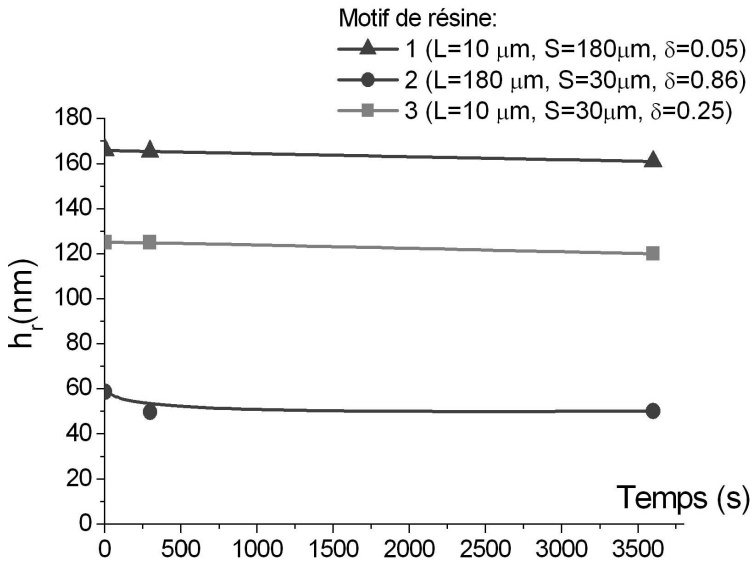


FIG. 3.21 – *Mesures expérimentales des valeurs de h_r à différents temps de pressage obtenues par MEB. Ces mesures ont été effectuées sur 3 motifs (de δ variable) pour des puces de 6 mm de côté.*

Ce graphique montre que dès la première seconde de pressage, la résine a parfaitement rempli les cavités du moule et les épaisseurs de résine résiduelles atteintes sont déjà très différentes entre les puces de différent δ. Nous vérifions donc ici de manière expérimentale que le remplissage des cavités par capillarité se produit pendant la première seconde de pressage. Les forces de capillarité sont donc responsables de l'obtention d'épaisseurs de résine résiduelle qui peuvent être calculées par la loi de conservation du volume sur une période, que nous appelerons $h_{r-conservation}$ (voir équation 3.4).

$$h_{r-conservation} = h_i - h_m \cdot \frac{L}{L+S} \tag{3.4}$$

Où h_i est l'épaisseur du film de résine déposé, h_m la hauteur des motifs de résine (qui équivaut à la profondeur du moule), L et S étant respectivement les largeurs des lignes de résine et des espaces entre les lignes. Le Tableau 3.5 regroupe, pour les trois motifs étudiés, la valeur de l'épaisseur de résine résiduelle calculée, $h_{r-conservation}$, et la valeur expérimentale, mesurée après 1 seconde de pressage.

Motifs	1	2	3
$h_{r-conservation}$	172 nm	56 nm	144 nm
h_r expérimentale	166 nm	59 nm	125 nm
Pourcentage de l'écart	3 %	5 %	13 %

TAB. 3.5 – *Valeurs des $h_{r-conservation}$ et h_r expérimentales mesurées après 1 seconde de pressage pour les trois motifs considérés dans des puces de 6 mm de côté.*

Ce tableau met en évidence une très bonne correspondance entre les mesures de h_r expérimentales et $h_{r-conservation}$. Ainsi, après 1 seconde de pressage, nous sommes clairement dans la situation où le régime de remplissage par capillarité est terminé et au début de l'enfoncement du moule.

De plus, le graphique de la Figure 3.21 montre que l'épaisseur de résine résiduelle en fond de motif varie très peu au cours du temps : en une heure il s'est produit une variation de h_r comprise entre 3 et 15%. Dans cette configuration (avec une dimension de puce aussi grande), il est alors nécessaire d'atteindre des temps de pressage très grands (incompatibles avec des temps d'expériences usuels) pour uniformiser l'épaisseur de résine résiduelle entre des puces qui présentent des taux de remplissage très différents.

Si nous considérons, en première approche, que ce système, une fois les cavités remplies par capillarité, est équivalent au système précédent de puce sans motif avec une hauteur de résine initiale équivalente h_{i-eq}, dans ce cas, nous obtenons avec le motif 1 : $\tau_{eq} = 275$ s, $h_{i-eq} = 172$ nm. D'où, à $t_{pressage} = 3600$ s, $h_r = 45$ nm. Nous observons expérimentalement (cf. Figure 3.21) que ce n'est pas le cas. Ainsi, nous vérifions que l'enfoncement du moule rempli de résine après le régime capillaire n'est pas similaire à une puce sans motif avec une hauteur de résine initiale équivalente.

En conclusion, dans ces conditions expérimentales où $\tau_{capillaire} \ll t_{pressage}(= 1\ s) < \tau_{6mm}$, il est facile de décorréler l'influence du régime capillaire de celui de l'écoulement. **Nous avons donc pu vérifier expérimentalement que lorsque le régime capillaire est terminé, la valeur de h_r mesurée expérimentalement est égale à une épaisseur de résine résiduelle calculée par la loi de conservation du volume, $h_{r-conservation}$. Cependant, avec de telles surfaces, τ_{6mm} est tellement grand et disparate pour des puces de δ différent, que le temps nécessaire pour homogénéiser l'épaisseur de résine résiduelle de puce à puce est incompatible avec des temps d'expériences usuels.**

III.3.3 Cas des puces de 1 mm de large

Les mêmes expériences ont été conduites sur des puces de 1 mm de large, présentant les mêmes motifs. Nous sommes alors dans le cas où $\tau_{capillaire} \ll \tau_{1mm} \approx t_{pressage}$. La variation de l'épaisseur de résine résiduelle en fond de motif au cours du temps est présentée pour ces différents motifs sur le graphique de la Figure 3.22.

Ce graphique montre que pour cette surface de puce, l'épaisseur de résine résiduelle varie simultanément avec le temps et avec le taux de remplissage des motifs δ, et la vitesse d'enfoncement du moule (représentée par la pente des courbes) est également dépendante des motifs.

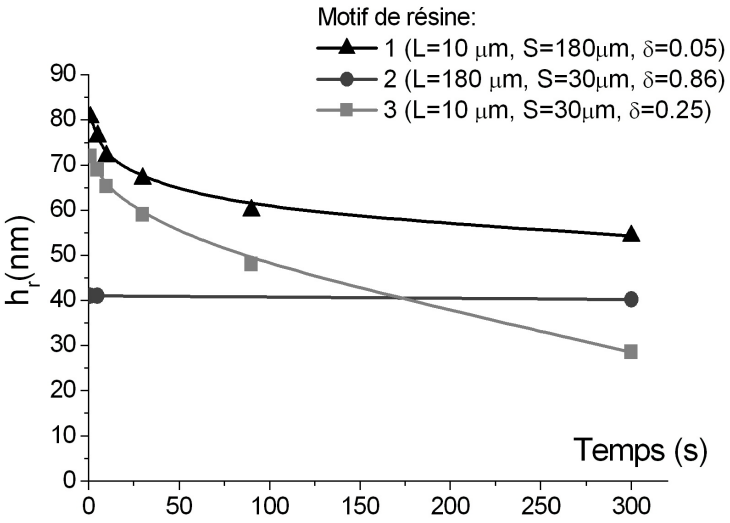


FIG. 3.22 – *Mesures expérimentales des valeurs de h_r à différents temps de pressage obtenues par MEB. Ces mesures ont été effectuées sur différents motifs (de δ variable) pour des puces de 1 mm de côté.*

Concentrons notre analyse sur la valeur de h_r après 1 seconde de pressage. Nous avons vu au paragraphe précédent qu'après 1 seconde de pressage, les puces de 6 mm de côté présentent une valeur de h_r expérimentale est très proche de la valeur $h_{r-conservation}$, calculée avec la loi de conservation de volume sur une période. Le Tableau 3.6 compare ces valeurs $h_{r-conservation}$ et h_r expérimentales pour des puces de 1 mm de côté. Nous observons alors que les valeurs mesurées expérimentalement sont toujours inférieures aux valeurs théoriques, dès la première seconde de pressage. Cela signifie que, à ce temps d'expérience, l'écoulement de la résine, lié à l'enfoncement du moule a déjà débuté. En effet, si nous comparons le temps de pressage ($t_{pressage} = 1s$) au temps caractéristique du régime capillaire ($\tau_{capillaire} = 1\ \mu s$) et au temps caractéristique de la géométrie considérée pour des puces sans motif ($\tau_{1mm} = 0,19\ s$), il apparaît alors que les deux régimes ne peuvent pas être décorrelés dans ces conditions.

Motifs	1	2	3
$h_{r-conservation}$	172 nm	56 nm	144 nm
h_r Expérimentale	80 nm	40 nm	72 nm
Pourcentage de l'écart	53 %	29 %	50 %

TAB. 3.6 – *Valeurs de $h_{r-conservation}$ et h_r expérimentales pour les trois motifs considérés dans des puces de 1 mm de côté.*

Evaluons maintenant la variation de l'épaisseur de résine résiduelle au cours du temps pour les différents motifs :

- Pour le motif 1 ($L = 10\mu$m et $S = 180\mu$m, $\delta = 0.05$), les cavités du moule à remplir par la résine sont très petites en comparaison avec les zones pressées. De ce fait, l'épaisseur de résine résiduelle est relativement grande en fin de régime capillaire. Comme la valeur de h_r est grande, sa décroissance se produit relativement rapidement (cf. équation 3.1).
- Pour le motif 2 ($L = 180\mu$m et $S = 30\mu$m, $\delta = 0.86$), le remplissage des grandes cavités du moule induisent une épaisseur de résine résiduelle en fond de motif faible, ce qui est confirmé par la loi de conservation du volume sur une période. Dans ce cas, l'enfoncement du moule est plus lent, ce qui équivaut à une faible diminution de h_r au cours du temps.
- Pour le motif 3 ($L = 10\mu$m et $S = 30\mu$m, $\delta = 0.25$), le taux de remplissage est intermédiaire. Ainsi, l'épaisseur de résine résiduelle après un temps de pressage de 1 seconde est intermédiaire aux valeurs mesurées sur les motifs 1 et 2. Par contre, la diminution de h_r au cours du temps est plus rapide, ce qui traduit une plus grande vitesse d'enfoncement du moule. Ce résultat ne peut être expliqué par le modèle et reste incompris à ce jour. Ce cas de figure confirme bien le fait que l'écoulement dans les motifs est plus compliqué que dans le cas des géométries simples, et ne peut être expliqué par un moule plan et des h_{i-eq}.

En conclusion, dans ces conditions expérimentales où $\tau_{capillaire} \ll \tau_{1mm} \approx t_{pressage}$, l'écoulement de la résine peut être facilement observé avec des temps de pressage usuels. Ce cas de figure est donc intéressant pour comprendre l'écoulement de la résine, puisque c'est là que les divers phénomènes sont les plus visibles. Cette taille de puce est donc la taille de puce idéale pour continuer les expériences sur la compréhension des phénomènes.

III.3.4 Cas des puces de 100 μm de large

Le dernier cas étudié consiste à imprimer des puces de dimensions habituelles pour les circuits microélectroniques (inférieures à 100 μm). Dans ce cas, nous sommes dans la configuration suivante : $\tau_{capillaire} \approx \tau_{100\mu m} \ll t_{pressage}$. Les puces de largeur ($c$), de taux de remplissage (δ), et des motifs de dimension (L) sont schématisées sur la Figure 3.20.

Ces motifs de 150 nm de profondeur ont été imprimés à l'aide de l'EVG620 dans 180 nm de NILTM105. La comparaison avec les résultats précédents obtenus avec l'EVG770 est ainsi limitée (notamment par le fait que la pression appliquée n'est pas connue et par les surfaces de contact réduites). Comme nous l'avons vu au chapitre 1 (Figure 1.19), le temps de pressage influence la surface de contact avec cet outil. L'influence du temps de pressage sur l'épaisseur de la couche de résine résiduelle en fond de motif n'a donc pas pu être évaluée avec cette presse. Les pressages ont donc été réalisés à un temps fixe de 60 secondes. Le Tableau 3.7 regroupe les mesures de $h_{r-conservation}$ et h_r expérimentales pour les trois motifs étudiés.

Motifs	4 (lignes 100 nm)	5 (vias 100 nm)	6 (vias 300 nm)
$h_{r-conservation}$	110 nm	62 nm	49 nm
h_r expérimentale	20 nm	15 nm	15 nm

TAB. 3.7 – *Valeurs des $h_{r-conservation}$ et h_r expérimentales pour les trois motifs considérés dans des puces nanométriques.*

Ce tableau montre qu'après 60 secondes de pressage, les épaisseurs de résine obtenues expérimentalement sont bien inférieures aux valeurs calculées par la loi de conservation du volume sur une période. De plus, ces valeurs sont pratiquement identiques pour les trois motifs, de dimension, de taux de remplissage et de largeur de puce différents.

Ce résultat montre alors que lorsque $\tau_{capillaire} \approx \tau_{100\mu m} \ll t_{pressage}$, au temps de pressage considéré (60 secondes), le régime capillaire et l'enfoncement du moule ont eu lieu et nous sommes proches du régime stationnaire, où la vitesse d'enfoncement du moule est très lente. Dans ce cas, la surface de ces motifs est tellement petite (ce qui induit $\tau_{100\mu m}$ petit) que l'hétérogénéité de h_r dans des puces de δ différent (entre 0.5 et 0.9) est pratiquement compensée par un temps de pressage de 60 secondes.

III.3.5 Conclusion sur le pressage des motifs

Lors du pressage de motifs, trois paramètres influent sur l'épaisseur de résine résiduelle en fond de motif : la surface de la puce, le taux de remplissage des motifs et le temps de pressage. Pour des puces de surfaces différentes, nous avons fait varier δ et mesuré h_r à différents temps.

Nous avons alors observé que le remplissage des cavités du moule se produit très rapidement (en moins d'une seconde pour une résine de viscosité de 740 mPa.s), par les forces de capillarité. Une fois les cavités remplies, le moule s'enfonce dans la résine grâce à la pression appliquée. Enfin, lorsque le temps de pressage $t \gg \tau_{motif}$, le régime stationnaire est atteint. Ces différents régimes sont schématisés sur le diagramme de la Figure 3.23.

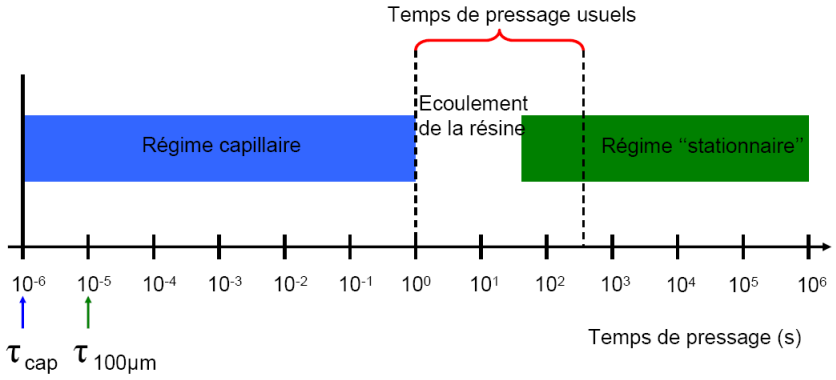


FIG. 3.23 – *Diagramme temporel représentant les différents régimes successifs vus par les puces de 100 μm de large.*

Ce diagramme est représenté pour les puces de dimensions inférieures à 100 μm. Les mêmes diagrammes peuvent être dessinés pour les deux autres dimensions de puce considérées : les différents régimes seront décalés vers des temps plus grands (mais nous n'avons pas encore pu définir les limites entre le régime d'écoulement et le régime stationnaire dans ces deux cas).

Par ailleurs, nous avons montré que les forces de capillarité produisent un mouvement de résine à l'échelle locale seulement (nous l'avons observé en nous positionnant à $\tau_{capillaire} \ll t_{pressage} < \tau_{6mm}$, où l'écoulement est très lent). Alors que l'enfoncement du moule produit un écoulement de la résine sur une plus grande distance (nous l'avons observé en nous positionnant à $\tau_{capillaire} \ll \tau_{1mm} \approx t_{pressage}$, où la loi de conservation du volume à l'échelle locale n'est plus vérifiée après

1 seconde de pressage). Nous avons aussi montré qu'une fois le régime capillaire terminé, le système n'est pas équivalent au pressage de puces sans motif, avec une épaisseur de résine initiale équivalente (h_{i-eq}) dépendante de δ. L'écoulement dans les motifs est plus complexe.

Ainsi,

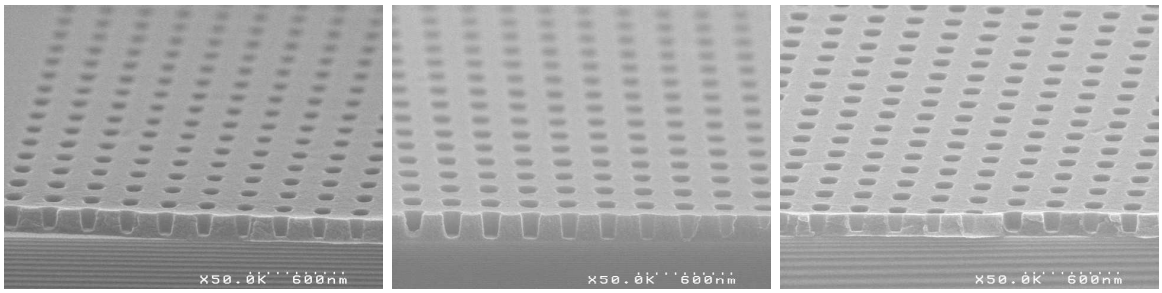
- Si la surface de la puce est grande, le temps de pressage nécessaire pour compenser une hétérogénéité d'épaisseur de résine résiduelle entre deux puces de surface identique et de taux de remplissage différent, doit être très grand. Pour des puces de 6 mm de côté et un δ variant de 0.05 à 0.86, ce temps de pressage nécessaire est incompatible avec des temps d'expériences envisageables d'un point de vue technologique, puisque la valeur de h_r a diminué de 15% au maximum pendant un pressage de 1 heure.
- Si la surface de chaque puce imprimée est petite (<100 μm), avec des temps de pressage raisonnables (de l'ordre de la dizaine de secondes), l'épaisseur de résine résiduelle est homogène de puce à puce, quelle que soit la valeur de δ comprise entre 0.5 et 0.9.
- Pour des surfaces de puce intermédiaires (typiquement 1 mm), la valeur de δ a un réel impact sur le temps de pressage nécessaire pour compenser des hétérogénéités de h_r obtenues par la loi de conservation du volume. Ces dimensions sont très intéressantes pour comprendre les mécanismes qui ont lieu au cours du pressage. Cependant, elles ne peuvent être exploitées en microélectronique car les temps de pressage nécessaires pour obtenir h_r faible et uniforme restent trop longs (pour des δ très différents).

Ces expériences montrent clairement que l'UV-NIL utilisant la méthode de dépôt de résine par centrifugation impose des contraintes au niveau de la conception des moules : **avec cette résine, les surfaces des puces sont limitées à moins de 1 mm^2 pour obtenir une épaisseur de résine résiduelle uniforme de puce à puce, quel que soit le δ et pour des temps de pressage usuels (inférieurs à 100 secondes).**

Il est cependant possible de jouer sur un autre paramètre : la viscosité de la résine utilisée. Nous allons étudier son influence dans le paragraphe suivant.

III.4 Influence de la viscosité de la résine

Nous avons cherché à évaluer l'effet de la viscosité de la résine sur l'homogénité de l'épaisseur de résine résiduelle de puce à puce. Pour cela, nous avons utilisé des résines commerciales, de viscosités bien inférieures à celle de la NILTM105. Ces expériences ont été menées sur l'EVG620 avec les motifs de dimensions nanométriques 4, 5, et 6 ; ainsi qu'avec une puce de 6 mm de côté de lignes micrométriques. Le moule présentant ces motifs a été pressé dans 180 nm de NILTM105, AMONIL-MMS4 et PAK-01 pendant 60 secondes avec une pression de l'ordre de 900 mbars (0,9.10^5 Pa). Les motifs imprimés ont été observés par MEB afin de mesurer les épaisseurs de résine résiduelle dans chaque motif. Les photos de la Figure 3.24 présentent des réseaux de vias de 100 nm imprimés dans chacune de ces résines. Comme nous pouvons le voir sur ces photos, l'utilisation des résines différentes n'affecte pas la qualité des motifs obtenus. Les résultats de mesure de h_r sont présentés sur le graphique de la Figure 3.25.



(a) NILTM105 (b) AMONIL (c) PAK-01

FIG. 3.24 – *Motifs obtenus par UV-NIL dans trois résines, de viscosité différentes.*

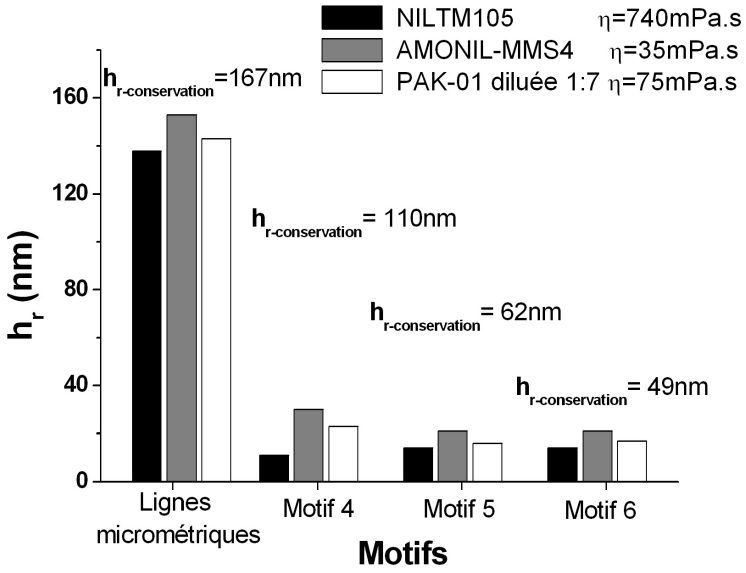


FIG. 3.25 – *Valeurs de h_r mesurées expérimentalement au MEB pour les motifs nanométriques 4, 5 et 6 et pour un réseau de lignes micrométriques, dont la puce fait 6 mm de côté. Les pressages ont été effectués avec trois résines de viscosité différente.*

Ce graphique montre que pour les trois résines (de viscosité variant de 35 à 740 mPa.s), l'épaisseur de la couche de résine résiduelle en fond des motifs nanométriques est quasiment identique, et très inférieure aux valeurs calculées par la loi de conservation du volume. De plus, pour les lignes micrométriques présentes dans une puce de 6 mm de côté, la valeur de h_r est là aussi très proche pour les trois résines.

D'après les résultats précédents, nous avons montré que pour des puces de 6 mm de côté, à 60 secondes de pressage, le régime capillaire est terminé, et le moule s'enfonce dans la résine, avec une très faible vitesse du fait du grand temps caractéristique ($t < \tau \approx 250$ s). Le graphique de la Figure 3.25 montre alors que dans ces conditions expérimentales, la viscosité de la résine a très peu d'effet sur la vitesse d'enfoncement du moule. De plus, lorsque nous évaluons les motifs nanométriques, à 60 secondes de pressage, nous nous positionnons dans le régime stationnaire ($t \gg \tau_{100\mu m}$). Les mesures de l'épaisseur de résine résiduelle dans ces motifs pour des résines dont la viscosité est comprise entre 35 et 740 mPa.s, montrent que dans ce cas encore la viscosité

a peu d'influence. Au vu de nos conditions expérimentales, l'impact de la viscosité sera visible à des temps de pressage compris entre la dizaine et la centaine de secondes pour des puces de surface intermédiaire (entre 0.5 et 3 mm de côté).

En conclusion, pour des puces de surface inférieure à 100 μm, il n'est pas nécessaire de chercher à diminuer la viscosité de la résine, puisque dans la gamme de 35 à 740 mPa.s, les épaisseurs de résine résiduelle en fond de motif sont identiques pour des surfaces, des dimensions de motif et des densités variables. Par contre, il est très important de relier la "surface critique", surface en dessous de laquelle la diminution de la viscosité ne modifie pas la valeur de h_r, à différentes viscosités de résine.

III.5 Conditions expérimentales pour obtenir h_r uniforme

L'étude sur les résultats de pressage UV-NIL a été menée afin de déterminer quels paramètres expérimentaux (surface, δ, η, t) influent sur l'épaisseur de résine résiduelle en fond de motif. Grâce à cette étude, nous avons mis en évidence les différents régimes d'écoulement de la résine avec des échelles de temps associées :

1. Le premier régime qui se produit est le remplissage des cavités du moule par capillarité. Ce régime est très rapide (le temps caractéristique $\tau_{capillaire}$ est de l'ordre de la microseconde).
2. Dans un deuxième temps, le moule s'enfonce dans la résine et induit un écoulement de celle-ci qui provoque un gradient de pression. La durée de l'écoulement dépend du temps caractéristique τ de la (ou des) puce(s).
3. Enfin, lorsque le temps de pressage est très grand devant τ, la vitesse d'enfoncement du moule est très lente car l'épaisseur de résine résiduelle est très faible. De plus, dans ces conditons, et lorsque h_r est très faible, de nouveaux phénomènes entrent en jeu (les équations de mécanique des fluides ne sont plus valables et les interractions résine/moule et résine/substrat deviennent prédominantes) et doivent être étudiés.

De plus, nous avons montré pendant cette étude que :

- La surface de la puce influence fortement l'homogénéité de pressage de puce à puce : plus la surface est grande, plus l'épaisseur de la couche de résine sera grande,
- Le taux de remplissage δ provoque l'obtention de h_r différentes dans deux puces à la fin du régime capillaire, dont les valeurs peuvent être calculées par la loi de conservation du volume sur une période. Ainsi, pour des petites surfaces seulement (<1 mm^2), l'hétérogénité de h_r entre deux puces, induite par δ, peut être compensée par des temps de pressage raisonnables (de quelques centaines de secondes).
- La viscosité de la résine (dans la gamme 35-740 mPa.s) n'a pas d'effet sur des grandes surfaces (de 6 mm de côté), lorsque la vitesse d'enfoncement du moule est très lente, ni sur des surfaces très petites (inférieures à 100 μm), où le régime stationnaire est déjà atteint. Nous en concluons que son effet sera observable avec des temps usuels (entre une dizaine et quelques centaines de secondes de pressage) pour des puces de dimensions comprises entre environ 0.5 mm et 3 mm de côté.

Pour obtenir des épaisseurs de résine résiduelle faibles, homogènes dans une puce et homogènes de puce à puce (qui présentent des surfaces et des taux de remplissage différents), avec un temps de pressage de l'ordre de la dizaine de secondes, la méthode d'UV-NIL par "spin-coating" est alors limitée à l'impression de puces de faibles surfaces (inférieures à 1 mm^2).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les performances lithographiques de la nanoimpression assistée par UV. Pour cela, nous avons dans un premier temps rappelé les nombreuses contraintes que doivent satisfaire les résines UV-NIL. Une partie de ces contraintes est liée au procédé de nanoimpression (comme la faible viscosité, le faible taux d'évaporation de la résine) alors que d'autres sont imposées par l'industrie de la microélectronique (comme la grande sensibilité des résines, la faible contraction des motifs pendant la polymérisation et l'obtention d'une épaisseur de résine résiduelle faible et uniforme). Pour cela, nous avons utilisé trois résines : deux résines commerciales l'AMONIL et la PAK-01 et une résine dont la formulation a été développée au laboratoire, la NILTM105. Nous avons dans un premier temps caractérisé les propriétés physico-chimiques de ces résine avant de nous concentrer sur un point essentiel : l'homogénité du pressage et l'influence des paramètres expérimentaux sur l'épaisseur de la couche de résine résiduelle.

Les caractérisations physico-chimiques des matériaux nous ont permis de vérifier que ces résines satisfont les critères requis. Ces trois résines présentent des viscosités inférieures à 1 Pa.s et pourront donc être facilement imprimables avec une faible pression (1 bar = 10^5 Pa). De plus, l'utilisation de ces trois résines permet d'accéder à une large gamme de viscosité (de 35 à 740 mPa.s). Nous avons vérifié que ces trois résines peuvent être étalées par centrifugation et qu'elles présentent de bonnes propriétés filmogènes. Par ailleurs, la grande sensibilité de la NILTM105 positionne cette résine favorablement par rapport à l'AMONIL et la PAK-01. Nous avons enfin vérifié le taux de contraction de ces résines lors de la photo-polymérisation. Nous avons mis en évidence le fait que les trois résines ont un taux de contraction verticale proche de 9 %. L'étude du taux de contraction dans les motifs, montre qu'il ne se produit pas de contraction anisotrope ; et que si une contraction isotrope se produit (en largeur et en hauteur simultanément), elle est inférieure à 9 %. Des études complémentaires sont nécessaires dans les motifs pour confirmer ces résultats.

Dans une dernière partie, nous nous sommes concentrés sur l'évaluation de l'homogénéité de l'épaisseur de résine résiduelle en fond de motif afin de déterminer les paramètres expérimentaux (surface, δ, η, t) qui influent sur l'épaisseur de la couche de résine résiduelle. Nous avons montré que pour obtenir des épaisseurs de résine résiduelle faibles, homogènes dans une puce et homogènes de puce à puce (qui présentent des surfaces et des taux de remplissage différents), avec un temps de pressage de l'ordre de la dizaine de secondes, la méthode d'UV-NIL par "spin-coating" est limitée à l'impression de puces de faibles surfaces (inférieures à 1 mm^2). Ainsi, lorsque le dessin du moule comporte des puces plus grandes, les temps de pressage doivent être allongés. De plus, avec les surfaces de puce utilisées (100 μm et 6 mm), nous avons mis en évidence que la variation de la viscosité de la résine n'a pas d'impact sur cette épaisseur de résine. Nous pensons donc qu'elle a un effet observable avec des temps de pressage compris entre une dizaine et quelques centaines de secondes de pressage pour des puces de dimensions comprises entre environ 0.5 mm et 3 mm de côté. Des études complémentaires avec des puces de ces dimensions et des résines de différentes viscosités sont donc nécessaires. De plus, il est aussi important de mettre au point un modèle fiable pour décrire le comportement de la résine dans les motifs. Enfin, il est nécessaire d'évaluer la problématique liée aux défauts de pressage, observés entre les motifs et dans les motifs dans certaines configurations. En effet, la présence de ces défauts capillaires ou de remplissage est limitante lors du transfert des motifs.

Afin d'évaluer l'intégration de cette technique de lithographie dans un procédé technologique complet, il est aussi fondemental d'évaluer le comportement de la résine photo-polymérisée pendant les étapes de gravure plasma. Cet aspect est particulièrement important en nanoimpression puisque après le pressage il est nécessaire de retirer la couche de résine résiduelle en fond des motifs avant de procéder à l'étape technologique utlérieure. Le chapitre suivant traite de ce sujet et résume les principaux résultats obtenus lors de l'étude des matériaux UV-NIL photo-polymérisés.

Chapitre 4

Intégration de l'UV-NIL : gravure de la résine photo-polymérisée

Nous avons vu dans les chapitres précédents que l'UV-NIL permet de reproduire les motifs du moule dans la résine par pressage puis photo-polymérisation de la résine. Les motifs de résine obtenus peuvent alors soit être directement utilisés en tant qu'objets fonctionnels (comme des canaux pour la microfluidique, des substrats nanostructurés pour le greffage de cellules biologiques, des réseaux de diffraction, ou des dispositifs optoélectroniques), soit être utilisés, cas de l'industrie de la microélectronique, comme masques pour l'implantation ionique ou pour la gravure par plasma.

En nanoimpression, l'épaisseur de résine résiduelle en fond des motifs peut être optimisée (l'épaisseur minimisée, et l'uniformité dans le champ imprimé maximisée), mais elle ne peut être complètement supprimée. Il est donc nécessaire de retirer cette couche de résine avant de pouvoir procéder à l'étape suivante (implantation ionique ou transfert par gravure). Ce retrait de résine est généralement effectué par gravure plasma, car cette technique garantit un bon contrôle des dimensions critiques. L'évaluation de la technique de nanoimpression assitée par UV en tant que technique de lithographie émergente pour l'industrie de la microélectronique doit donc inclure l'étude du comportement de la résine polymérisée pendant la gravure.

Les critères d'intégration requis pour une résine dans une étape de gravure sont : une grande sélectivité de gravure vis-à-vis de la couche sous-jacente, une faible modification de la forme et de la dimension du motif au cours de la gravure et une faible rugosité des flancs. Dans le cadre de cette thèse, nous nous concentrons sur l'évaluation de la résistance à la gravure de la NILTM105, résine UV-NIL développée au laboratoire. Pour cela, nous avons testé différentes conditions de gravure que nous avons couplées à des analyses physico-chimiques du film de résine. Ces analyses nous permettent ainsi de comprendre les modifications physiques et chimiques qui ont lieu à la surface de la résine, du fait de son exposition à un plasma, et de déterminer les sites préférentiels d'attaque. Les résultats de cette étude permettront d'optimiser les composants des résines UV-NIL, afin d'augmenter leur résistance à la gravure.

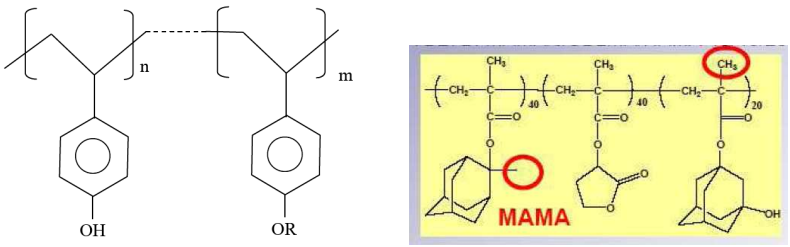
I Introduction

I.1 Problématique

Le développement de nouvelles générations de lithographie à partir de nouvelles longueurs d'ondes d'exposition implique un développement de nouvelles résines. Les générations successives de polymère présentent généralement des fonctions chimiques différentes afin de répondre aux critères de sensibilité aux plus faibles longueurs d'onde de travail. Cette nouvelle composition chimique induit alors un comportement différent lors des étapes technologiques qui suivent la lithographie (la gravure ou l'implantation ionique). Lors de l'étude de nouvelles techniques de lithographie, il est donc important d'évaluer l'intégration de la résine dans un procédé technologique complet (i.e. dépôt de la résine, lithographie, gravure, retrait de la résine).

Un masque de gravure, qu'il soit de type organique ou métallique, doit présenter une bonne résistance aux plasmas afin d'atteindre une grande sélectivité de gravure entre le masque et le matériau à graver. De plus, le facettage sur le sommet des motifs doit être le plus faible possible pour garantir une gravure anisotrope (qui permet d'obtenir des flancs verticaux). Enfin, ce masque doit limiter l'apparition ou le transfert de rugosité sur les flancs des motifs gravés pour assurer un fonctionnement optimum des composants ainsi fabriqués. La résine UV-NIL doit donc répondre à tous ces critères pour pouvoir être utilisée comme un masque de transfert.

Les résines actuellement utilisées pour des applications microélectroniques sont les résines de lithographie optique, sensibles aux longueurs d'onde de 248 nm ou 193 nm. Nous appelerons donc respectivement ces résines des "résines 248 nm" et "résines 193 nm". Les résines 248 nm présentent des matrices polymères dérivées du polyhydroxystyrène (PHS) et les résines 193 nm sont des résines de type métacrylate, composées d'une chaîne principale (-CHR-CHR'-) et des groupements secondaires protecteurs R et R', reliés à la chaîne principale par une fonction ester. Des exemples de ces types de résines sont présentés dans la Figure 4.1.



(a) Résine 248 nm (b) Résine 193 nm

FIG. 4.1 – *Structures de base des résines 248 nm (a) [7] et 193 nm de Rohm and Hass (b).*

La présence du cycle benzénique ainsi que le faible nombre d'atomes d'oxygène dans les résines 248 nm lui confèrent une meilleure résistance à la gravure que les résines 193 nm. En effet, le cycle benzénique a six électrons délocalisés qui peuvent facilement se recombiner avec les ions pour produire une espèce neutre. La présence du cycle benzénique diminue ainsi la quantité d'ions réactifs du plasma, ce qui diminue la vitesse de gravure. Le paramètre de Kunz, aussi appelé "Ring Parameter" [87], traduit cette relation de proportionnalité entre la vitesse de gravure et la quantité d'atomes de carbone présents dans les cycles benzéniques. Par ailleurs, il a déjà été vérifié sur des polymères très différents [88, 89, 90, 91], que plus le nombre d'atomes d'oxy-

gène présents dans le polymère est important, plus la vitesse de gravure du film de polymère est grande. La relation empirique qui décrit ce phénomène est connue sous le nom de facteur d'Ohnishi [88, 89], et est présentée ci-dessous :

$$Vitesse\ de\ gravure \propto \frac{N_{tot}}{N_c - N_o} \tag{4.1}$$

Où N_{tot}, N_c et N_o sont respectivement le nombre total d'atomes, le nombre d'atomes de carbone et le nombre d'atomes d'oxygène dans une unité de monomère.

Les seules données disponibles à l'heure actuelle sur la gravure des résines UV-NIL concernent les résines qui sont utilisées pour le procédé de "dispense de gouttes". La viscosité de ce type de résine doit être très faible (inférieure à 5 mPa.s [92, 93]) pour pouvoir être déposée en très petite quantité. Or, les cinétiques de gravure de ce type de résine semblent être trop grandes. En effet, le groupe qui travaille sur cette technologie est alors contraint à travailler avec une "sur-couche" plus résistante à la gravure et avec un procédé de "S-FIL Reverse Tone", schématisé Figure 4.2 [94]. Le principe de ce procédé consiste à recouvrir les motifs imprimés d'une résine qui contient du silicium (pour une meilleure résistance à la gravure). Cette résine est mise à niveau des motifs imprimés, puis les motifs imprimés sont retirés par une étape de gravure plasma en oxygène et transférés dans la couche sous-jacente. L'étape de transfert après un procédé UV-NIL utilisant la dispense de gouttes est donc aujourd'hui complexe.

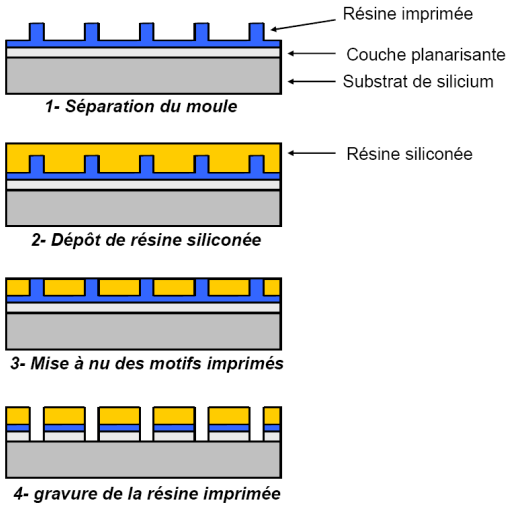


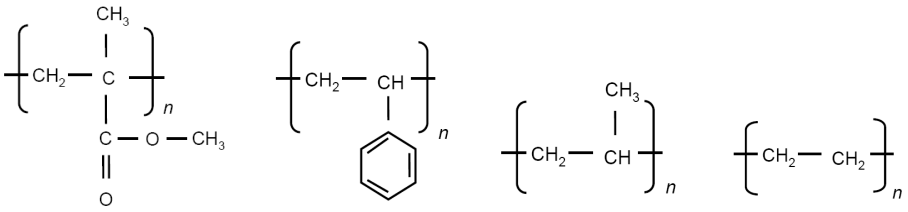
FIG. 4.2 – *Procédé de "SFIL Reverse Tone" développé par Molecular Imprints Inc. [95]*

D'autre part, la résistance à la gravure des résines UV-NIL déposées par centrifugation, procédé adopté dans cette thèse, est encore peu étudiée. Les résines UV-NIL étalées sur le substrat sont généralement plus visqueuses que les résines UV-NIL déposées par dispense de gouttes. De ce fait, le monomère de base peut contenir des fonctions chimiques différentes, plus résistantes à la gravure. Il est donc important d'évaluer le comportement à la gravure des résines UV-NIL déposées par centrifugation pour l'intégrer dans un procédé technologique complet.

I.2 Mode opératoire

Dans le cadre de cette thèse, nous travaillons avec des films de résine UV-NIL photo-polymérisée sans motif afin d'évaluer sa résistance à la gravure. Comme nous l'avons souligné au chapitre 3, nous disposons de quelques résines commerciales de compositions chimiques inconnues, ainsi que de la NILTM105, formulation développée au laboratoire. Afin de mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de l'exposition de la résine à un plasma, nous nous concentrons sur l'étude de la NILTM105 dont nous connaissons la formulation. Cette étude nous permettra d'identifier les sites d'attaque préférentiels sous différents plasmas, et ainsi de développer de nouvelles formulations plus résistantes à la gravure.

Le monomère de base de la NILTM105 contient différentes fonctions chimiques (alcool, ester, éther et méthylène : voir la formule du monomère Figure 3.2). Ce paramètre complique alors la détermination des sites d'attaque préférentiels par les espèces du plasma. En effet, des polymères de référence, de formule chimique simple, tels que le PolyMéthylMétAcrylate (PMMA), le PolyStyrène (PS), le PolyPropylène (PP) ou le PolyEthylène (PE) (voir leur formule Figure 4.3) sont souvent utilisés pour comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la gravure par plasma [96, 97, 98, 99].



(a) PMMA (b) PS (c) PP (d) PE

FIG. 4.3 – *Formules de différents polymères simples : PMMA, PS, PP et PE.*

Les résines sont généralement gravées avec des plasmas d'oxygène car ce gaz permet de créer des produits de gravure volatils du type CO, CO_2 ou H_2O. L'attaque est très chimique, isotrope et se caractérise par des vitesses de gravure élevées. Mais ce gaz utilisé seul est souvent trop réactif. Afin de contrôler le procédé de gravure, il est souvent dilué avec un autre gaz. Il peut s'agir soit d'un gaz chimiquement inerte, soit d'un halogéné chimiquement réactif avec la résine, mais à moindre échelle que l'oxygène. Parmi les différents gaz disponibles dans le bâti de gravure, l'argon, le HBr, le chlore et les plasmas fluorés sont des gaz les plus souvent utilisés pour le transfert des motifs. L'argon étant chimiquement inerte, il se produit uniquement de la pulvérisation en surface du matériau gravé, et la vitesse de gravure est très lente. En plasma de bromure d'hydrogène, l'atome d'hydrogène est très réactif et l'atome de brome beaucoup moins. La combinaison de ces deux atomes conduit à des vitesses de gravure plutôt lentes. Le chlore est assez réactif et produit des composés du type CCl_4 et ClO, volatils. Cependant, il a besoin d'une assistance ionique pour graver à des vitesses raisonnables. Nous sommes donc en régime de gravure chimique assistée par les ions. Les gaz fluorocarbonés peuvent, selon le cas, soit être polymérisants, soit favoriser la gravure. Par ailleurs, des chimies fluorocarbonées sont utilisées pour graver les masques durs de SiO_2 sous-jacents.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous concentrons sur trois gaz caractéristiques, reflétant les différents types de gravure mis en évidence ci-dessus :

- L'oxygène, très réactif (gravure chimique).
- L'argon, gaz inerte (gravure physique contrôlée par le bombardement ionique).
- Les gaz fluorés (gravure chimique fortement assistée par les ions).

Pour chaque plasma, nous étudions les modifications physico-chimiques induites par le plasma en surface du film de résine ainsi que les cinétiques de gravure des films. Pour cela nous utiliserons différentes techniques de caractérisation : ellipsométrie, spectroscopie de photo-électrons X, FTIR et AFM. La NILTM105 présentant des fonctions chimiques identiques à celles des polymères simples, nous comparerons les résultats observés à ceux publiés sur des polymères de référence, afin d'identifier les mécanismes réactionnels qui se produisent lors de la gravure d'une résine UV-NIL photo-polymérisée.

II Protocole expérimental

II.1 Préparation des échantillons

La gravure de la résine UV-NIL se fait après l'étape de pressage, c'est à dire sur la résine photo-polymérisée. Afin d'étudier les propriétés de résistance à la gravure de la résine, nous avons besoin dans un premier temps d'une surface plane de résine, sans motifs. Ne disposant pas d'un système de photo-polymérisation sous vide (cf. chapitre 3) pour des pleines plaques, nous avons dû procéder à un pressage suivi de l'exposition sous vide avec un moule plan, sans motifs. En pratique, même avec l'EVG770 et un moule de petite dimension, il n'y a pas contact parfait entre la résine et le moule et des défauts d'impression sont observés en surface (voir paragraphe IV.3.2 du chapitre 1). Ces défauts compliquent les expériences car ils ne peuvent être détectés à l'échelle macroscopique. Il est alors nécessaire de choisir les zones de mesure sans défaut.

II.2 Outil de gravure

Le bâti de gravure utilisé pour cette étude est la chambre DPS de la plateforme Applied Materials Centura 5200. C'est une source haute densité à couplage inductif (cf. paragraphe II.3.1 du chapitre 2) qui est largement utilisée pour des études d'interaction plasma-résine [100, 101]. Ce réacteur a été choisi car il est couplé à des outils de caractérisation *in-situ* ou quasi *in-situ*. Parmi ceux disponibles, nous avons utilisé la spectroscopie de photo-électrons X (XPS : X-ray Photon Spectroscopy).

Les différents paramètres de gravure sont :

- La puissance source qui contrôle la densité des ions,
- La puissance de polarisation appliquée au substrat qui contrôle l'énergie des ions,
- La pression de travail,
- Les gaz injectés et leur débit.

Afin d'obtenir une comparaison la plus pertinente possible entre notre résine, la NILTM105, et les résines 248 et 193 nm, nous nous sommes placés dans des conditions de gravure identiques

à celles couramment utilisées pour évaluer les cinétiques de gravure des résines de lithographie optique : une puissance source et une pression de travail moyennes (respectivement 300 W et 10 mTorr = 1.33 Pa) ; et une puissance de polarisation plutôt élevée (50 W) afin d'estimer convenablement les vitesses de gravure.

Parmi les gaz disponibles dans le bâti de gravure, nous avons sélectionné les gaz suivants : le dioxygène (O_2), le tetrafluorure de carbone (CF_4), le hexafluorure de soufre (SF_6), l'argon (Ar) et le bromure d'hydrogène (HBr) ; leur débit a été fixé à 100 sccm.

II.3 La spectroscopie de photo-électrons X

Le spectromètre de photo-électrons X étant le principal outil de caractérisation utilisé pour déterminer la composition chimique de la surface de la résine, le principe de cette technique ainsi que ses limitations sont brièvement rappellés ici.

La spectroscopie de photo-électrons X est une technique d'analyse de surface non destructive qui permet d'identifier et de quantifier les atomes présents en surface d'un échantillon à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. L'analyse XPS est basée sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons éjectés d'un échantillon sous l'impact des rayons X d'énergie hν connue [102]. Les profondeurs moyenne et maximale d'analyse sont de 5 nm et 10 nm respectivement. La profondeur analysée n'est pas limitée par la profondeur de pénétration des rayons X incidents (qui est de l'ordre de 10 μm), mais par la capacité du photo-électron émis à atteindre la surface.

La chambre d'analyse XPS (l'ESCALAB 220i de Fisons surface systems) utilisée dans le cadre de cette thèse fonctionne sous ultra-vide (aux alentours de 5×10^{-10} Torr = 6.7×10^{-8} Pa). Elle est reliée par un sas de transfert (également sous vide) au bâti de gravure pour limiter au mieux l'adsorption en surface de molécules polluantes après gravure, et ainsi assurer une analyse quasi *in-situ* de la surface de la résine gravée.

Chaque spectre XPS est constitué d'un fond continu et de plusieurs pics spécifiques, comme le montre le spectre large de la résine vierge, représenté Figure 4.4. Ces pics correspondent aux photo-électrons de niveau de cœur des atomes présents en surface. L'identification des atomes de la surface analysée se fait alors par comparaison de l'énergie des pics du spectre avec les énergies de liaisons tabulées dans des ouvrages qui rassemblent les spectres de nombreux élements [103, 104]. Ainsi, sur le spectre de la Figure 4.4, nous identifions les deux pics spécifiques à 285 eV et 533 eV comme étant les contributions du carbone et de l'oxygène. Une fois les espèces identifiées, la quantification de ces espèces est réalisée par la mesure de l'aire de chaque pic.

D'autre part, la spectroscopie de photo-électrons permet aussi de renseigner sur la nature des liaisons chimiques. En effet, l'énergie d'une liaison peut être modifiée du fait d'un changement de l'environnement chimique de l'atome dont est extrait le photo-électron. Cette modification en énergie dépend de l'électronégativité de l'atome voisin de l'atome analysé. Elle se traduit sur le spectre XPS par un décalage en énergie du photo-électron émis. Pour connaître les liaisons chimiques présentes, il est nécessaire de procéder à une déconvolution spectrale du pic sélectionné. Cette décomposition nécessite de choisir un nombre défini de composantes pour lesquelles seront fixés ou calculés les paramètres suivants : la position en énergie de liaison, la hauteur du pic, la largeur à mi-hauteur et la forme (lorentzienne, gaussienne ou combinée). Pour chaque pic, des restrictions doivent être respectées : les composantes telles que les énergies de liaison ou largeurs à mi-hauteur, répertoriées dans la littérature, doivent être imposées pendant le traitement informatique des spectres.

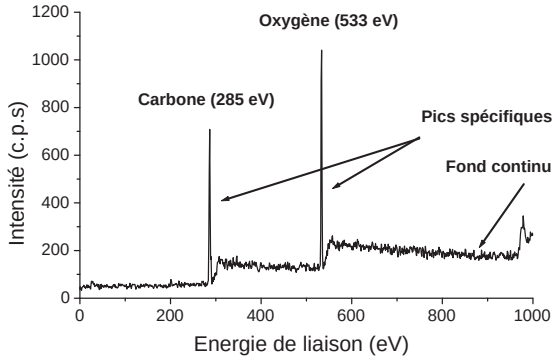


FIG. 4.4 – *Spectre large de la résine avant gravure. Ce spectre met en évidence le fond continu ainsi que les différents pics spécifiques à 285 eV et 533 eV (du carbone et de l'oxygène respectivement).*

Enfin, le processus de photo-émission s'accompagnant de la création d'une charge positive dans le matériau, un effet de charge apparaît lors de l'analyse XPS d'un matériau isolant, ici des résines, qui ne peut les évacuer. Il en résulte l'apparition d'un potentiel à la surface de l'échantillon. Le champ électrique crée provoque alors une atténuation de l'énergie cinétique des photoélectrons. En pratique, ceci se traduit sur le spectre par une augmentation de l'énergie de liaison, pouvant atteindre plusieurs électrons-volts.

III Analyse physico-chimique de la résine avant gravure

La résine NILTM105 photo-polymérisée est d'abord caractérisée par AFM, XPS et FTIR avant d'être exposée à différents plasmas. Ces caractérisations nous serviront de référence par la suite pour déterminer les modifications physico-chimiques de la surface du film de résine induites par les différents plasmas.

III.1 Analyse AFM

L'analyse AFM de la surface du film de polymère renseigne sur la rugosité de la surface du film de résine après pressage. Cette mesure nous permettra d'évaluer l'impact du plasma sur la morphologie du film de résine.

Plusieurs films de résine ont été mesurés en plusieurs points afin de vérifier la reproductibilité de la mesure. La Figure 4.5 présente une image AFM typique de la surface du film de résine après pressage. La rugosité rms (rms : root mean square) moyenne a été mesurée à 1.3 nm (0.6 nm 3σ) sur un champ de 1*1 μm^2 et à 0.7 nm (0.3 nm 3σ) sur un champ de 500*500 nm^2. Pour limiter l'influence des défauts d'impression, nous mesurerons par la suite les rugosités rms sur des surfaces de 500*500 nm^2.

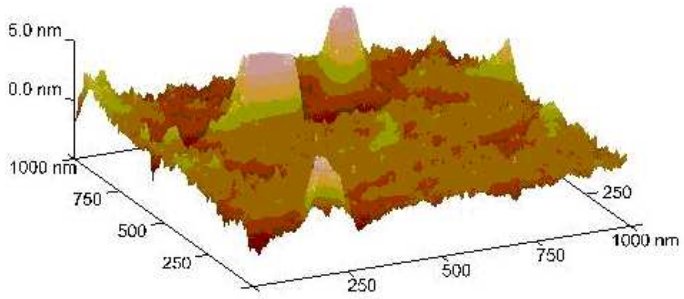


FIG. 4.5 – *Image AFM de la surface du film de résine NILTM105 photo-polymérisée (rms=1.3 nm sur 1*1 μm^2 et rms=0.7 nm sur 500*500 nm^2).*

La présence de ces défauts, provenant de l'état de surface du moule, limite alors notre analyse morphologique aux variations de rugosité rms de faibles périodes. De plus, il est difficile de comparer la rugosité de surface de notre film de résine à ceux de la littérature car la rugosité de surface est généralement mesurée après le dépôt de la résine ; alors que dans notre cas, la rugosité est mesurée après l'étape de pressage. Nous nous contenterons donc d'une analyse qualitative de la variation de la rugosité de surface.

III.2 Analyse XPS

La Figure 4.6 présente la formule chimique de la résine NILTM105 photo-polymérisée. A chaque atome de carbone et d'oxygène est associée son énergie de liaison (en eV) lors de l'analyse XPS. Ces valeurs ont été déterminées par comparaison des différentes fonctions chimiques présentes avec celles référencées dans des bases de données [104]. Les principales fonctions chimiques présentes dans la chaîne secondaire du polymère sont les fonctions ester (R-COO-R'), alcool (C-OH), éther (C-O-C) et méthylène (CH_2).

Au vu de la formule chimique de la résine, nous concentrons nos analyses XPS sur la zone spectrale du carbone C1s (entre 283 et 291 eV) et de l'oxygène O1s (entre 530 et 536 eV). Ces spectres XPS obtenus en analysant la surface du film de NILTM105 photo-polymérisée sont présentés Figure 4.7 (a) et (b), respectivement. Les courbes noires représentent les spectres expérimentaux, alors que les différentes courbes grises représentent le résultat de la décomposition spectrale de l'enveloppe, chaque pic étant attribué à une liaison chimique. Les spectres ont été décalés en énergie de -0.8 eV afin de compenser l'effet de charge décrit au paragraphe II.3 de ce chapitre. La liaison de plus faible énergie, la liaison C-C, est alors positionnée à 285.0 eV, position de référence dans les bases de données [104]. Les autres pics sont positionnés à des énergies correspondantes aux énergies de liaison de notre polymère (voir Figure 4.6), déterminées d'après les bases de données [104].

A partir des déconvolutions spectrales, nous pouvons quantifier la proportion de chaque contribution des spectres du carbone et de l'oxygène en calculant l'aire de chaque pic. Les positions en énergie de chaque contribution du carbone et de l'oxygène ainsi que leur proportion associée sont retranscrites dans le Tableau 4.1. Les proportions théoriques de chaque liaison, calculées à partir de la structure moléculaire d'un monomère (voir Figure 4.6), sont aussi regroupées dans ce tableau.

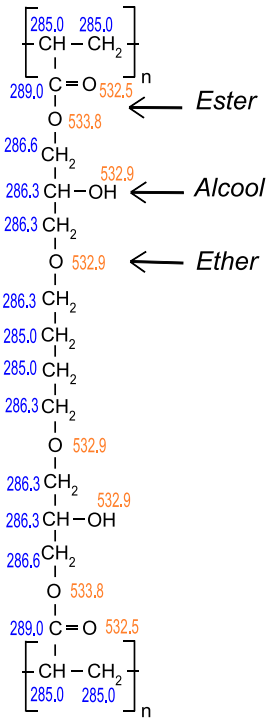
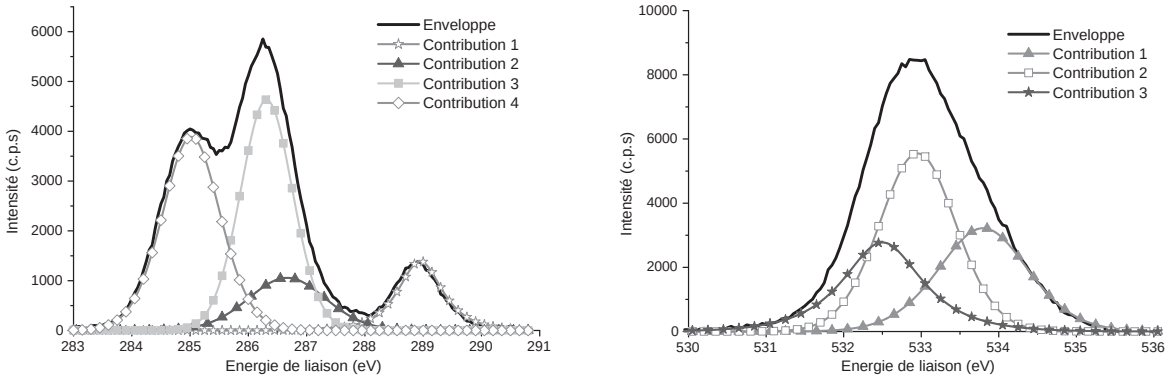


FIG. 4.6 – *Formule chimique de la NILTM105 photo-polymérisée et valeurs des énergies de liaison des différentes fonctions chimiques (en eV) mesurées par analyse XPS [104].*



(a) Carbone

(b) Oxygène

FIG. 4.7 – *Spectres XPS des pics du carbone C1s (a) et de l'oxygène O1s (b) à la surface du film de résine NILTM105 photo-polymérisée.*

Carbone			
Energie (eV)	Type de liaison	Proportion de la contribution	Proportion théorique
285.0	C-C et C-H	22 %	25 %
286.3	C-O-C et C-OH	27.5 %	25 %
286.6	O=C-O-C	10 %	8 %
289.0	O=C-O	7.5 %	8 %

Oxygène			
Energie (eV)	Type de liaison	Proportion de la contribution	Proportion théorique
533.8	O=C-O	6 %	8 %
532.9	C-O-C et C-OH	16 %	17 %
532.5	O=C-O	7 %	8 %

TAB. 4.1 – *Position et quantification des différentes contributions dans les pics du carbone C1s et de l'oxygène O1s en surface du film de NILTM105 vierge.*

Ces tableaux mettent en évidence une bonne correspondance entre la quantité de chaque contribution mesurée expérimentalement et la quantité théorique. Nous vérifions ainsi que notre méthode d'analyse des spectres et de détermination des liaisons est valable.

III.3 Analyse FTIR

L'analyse FTIR de la résine photo-polymérisée confirme les résultats observés par XPS ; c'est à dire que nous retrouvons les différentes fonctions chimiques présentes dans le film de polymère photo-polymérisé : alcool, ester, éther et méthylène (voir le spectre FTIR de la Figure 4.8). Les fonctions chimiques associées à chaque pic sont regroupées sur ces graphiques.

Cependant, cette caractérisation présente quelques limitations. Tout d'abord, il est difficile de tirer des conclusions quantitatives des différentes fonctions chimiques présentes puisque l'aire des pics est très dépendante du traitement du spectre brut. De plus, la détermination des types de liaisons dans la zone de 500 à 1000 cm^{-1} (appelée "fingerprints") est délicate car différentes fonctions chimiques peuvent avoir des spectres similaires dans cette région [82]. Danc, nous n'utiliserons pas la région spectrale des "fingerprints", et nous nous contenterons de comparer la zone spectrale de 1000 à 4000 cm^{-1} des spectres FTIR de la résine modifiée par plasma à ce spectre de référence.

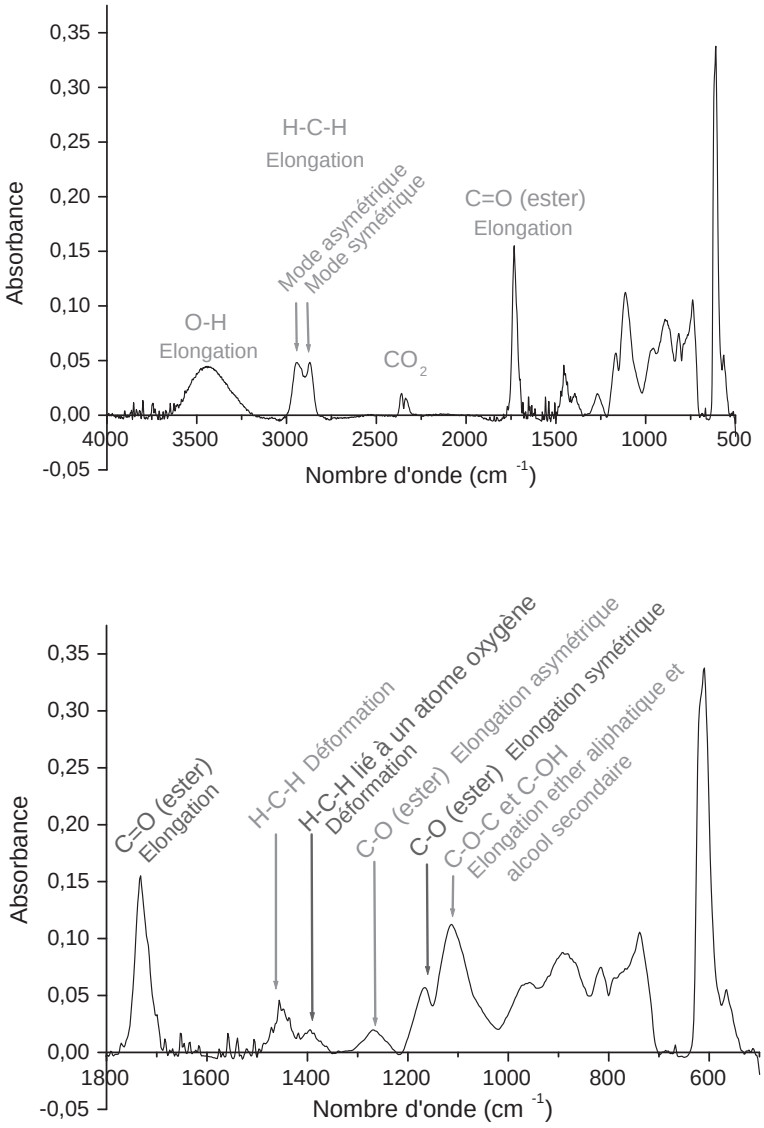


FIG. 4.8 – *Spectres FTIR de la résine NILTM105 photo-polymérisée.*

III.4 Conclusion

Ces caractérisations AFM, XPS et FTIR effectuées sur la résine photo-polymérisée sans motif et non gravée nous serviront de référence pour déterminer les modifications qui ont lieu en surface du film de résine après leur exposition à différents plasmas (oxygène, argon, et plasmas fluorés).

Pour les analyses XPS et FTIR, nous retrouvons expérimentalement les différentes fonctions chimiques présentes dans le polymère (ester, éther, alcool et méthylène). Leurs positions sont en accord avec la littérature, ce qui nous permet de valider notre méthode d'analyse.

IV Impact de la chimie du plasma sur les propriétés physico-chimiques de la résine

IV.1 Comportement des systèmes modèles exposés aux plasmas d'oxygène, argon et fluorés

IV.1.1 Plasma d'oxygène

En gravure par plasma d'oxygène, Gröning *et. al* [105, 106] ont mis en évidence sur le PMMA (formule représentée Figure 4.3 (a)), une compétition entre la décomposition du groupement ester et l'incorporation de l'oxygène du plasma en fonction de l'énergie des ions :

- A faible énergie, ils observent une augmentation des liaisons C-O et C=O en surface du film de polymère, indiquant une incorporation d'oxygène.
- A forte énergie, ils montrent une nette diminution des liaisons oxygénées, notamment les liaisons C=O, qui traduit une décomposition du groupement ester (l'ester étant le seul groupement contenant de l'oxygène dans le PMMA).

Ce sont donc, selon ces auteurs, les ions qui seraient responsables de la décomposition des liaisons chimiques. Alors que ce sont plutôt les radicaux (ou espèces neutres réactives) qui seraient responsables de l'incorporation de l'oxygène car le phénomène est seulement visible à faible énergie. Le rapport radicaux-sur-ions serait donc déterminant sur le degré d'incorporation de l'oxygène ou de scission des groupements ester.

Hopkins *et. al* [107] observent sur la surface d'un film de polysulfone (formule représentée Figure 4.9) exposé à un plasma d'oxygène une augmentation de la rugosité rms de 1.0 nm avant traitement à 6.6 nm après plasma. Ils attribuent cette augmentation de rugosité à l'oxydation de la surface du film de polymère, mais aucun lien entre ces deux phénomènes n'est clairement prouvé. D'une manière générale, de nombreux auteurs reportent cette augmentation de rugosité de surface après un plasma d'oxygène sur différents polymères [108, 109, 110].

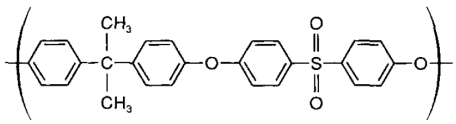


FIG. 4.9 – *Formule chimique d'un monomère de polysulfone.*

IV.1.2 Plasma d'argon

L'argon étant un gaz inerte, aucune réaction chimique ne peut se produire entre les ions argon et la surface organique d'un film de polymère lors d'une gravure par plasma d'argon pur. La principale action est donc le transfert d'énergie entre les espèces énergétiques du plasma (ions, électrons, neutres, radicaux...) et la surface du polymère. Du fait de la structure chimique du polymère, plusieurs évènements peuvent avoir lieu : la scission de chaîne, la stabilisation de radicaux ou la formation de doubles liaisons C=C par radicaux libres (aussi appelée le "cross-linking") [99].

Gröning *et. al* [105, 106] montrent qu'après un plasma d'argon, la quantité d'oxygène présent en surface du film de polymère diminue et ils mettent en évidence les résultats suivants :

- Par comparaison de films de PMMA et de PET (PolyEthylTetraphtalane), dont les formules chimiques sont retranscrites Figures 4.3 (a) et 4.10 respectivement, exposés à un plasma d'argon, ils observent que le PET présente un taux de décomposition plus faible que le PMMA. Ils avancent alors l'hypothèse de la stabilisation du PET par les cycles aromatiques, ce qui est en accord avec le "Ring Parameter" décrit précédemment.
- Les groupements carboxylates (C=O) sont les premiers sites d'attaque. Les auteurs expliquent cette attaque préférentielle des liaisons CO les plus polaires par le fait que les ions argon sont attirés par les dipôles de forte polarité. Une fois dans la proximité de la double liaison C=O, l'ion argon peut se recombiner avec un électron de la double liaison, décomposant ainsi le groupement ester.
- Ils montrent enfin que la décomposition du groupement ester est seulement due aux ions (car ils n'observent pas de différence entre une gravure par bombardement ionique et une gravure par plasma) et elle dépend seulement de leur énergie (pas du type d'ion, ni de la pression dans la chambre).

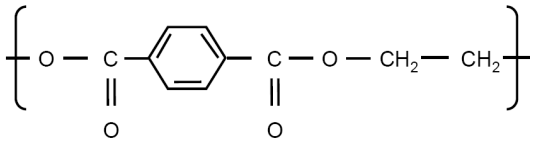


FIG. 4.10 – *Formule chimique d'un monomère de PET : PolyEthylTetraphtalane.*

Le mécanisme de scission de chaîne du PMMA par attaque de la double liaison C=O proposé par ces auteurs [111] est présenté Figure 4.11.

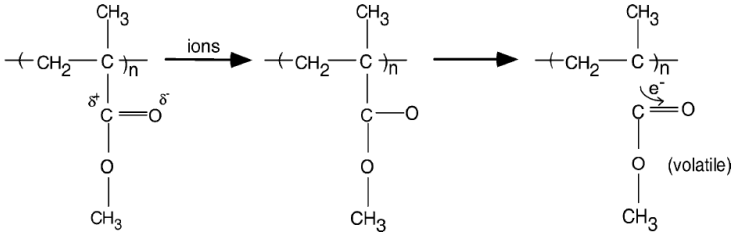


FIG. 4.11 – *Mécanisme de scission de chaîne du PMMA par plasma d'oxygène.*

Kurihara *et. al* [90] observent eux aussi par analyse XPS sur trois films de polymère de type métacrylate exposés à un plasma d'argon une diminution de la quantité d'oxygène en surface. Cette diminution se traduit plus précisément par une diminution de la contribution C=O (positionnée à 288.7 eV) sur les spectres XPS du carbone des trois films de polymère. Ils montrent par ailleurs que pour ces trois polymères, la vitesse de gravure augmente avec l'énergie des ions.

Ling *et. al* [91] observent eux aussi une diminution du pic de l'oxygène O1s lors de l'analyse XPS de films de résines 248 et 193 nm exposés à un plasma d'argon. De plus, le groupement C=O (positionné à 288 eV dans le pic C1s du carbone) de la résine 193 nm disparait après gravure. Ils observent aussi une augmentation de la rugosité rms de la surface du film de résine après gravure de 0.2 nm à 4 nm et 8 nm pour les films de résine 248 et 193 nm respectivement.

Ils expliquent cette augmentation de rugosité par la présence de groupements carbonyles. Ces groupements contriburaient à des phénomènes de scission de chaînes, libérant des fragments volatils, et laissant à la surface du polymère seulement certaines fonctions.

En étudiant la gravure de polyéthylène (voir la formule Figure 4.3 (d)) par plasma d'argon, Shi *et. al* [98] montrent qu'en absence d'atomes d'oxygène dans le film de résine, les ions et les électrons du plasma brisent les liaisons C-C et C-H. De plus, en augmentant le temps de gravure ou l'énergie des ions, le "cross-linking" augmente (formation de doubles liaisons du type C=C) ; c'est ce que l'on appelle une graphitisation de la surface de la résine.

IV.1.3 Plasma fluoré

Les plasmas fluorés sont communément utilisés en microélectronique, notamment pour la gravure des oxydes. La gravure en plasma fluoré est une gravure de type chimique, assistée par les ions.

Hopkins *et. al* [107] observent, par analyse XPS après un plasma de CF_4 sur du polysulfone (voir la formule Figure 4.9), une prédominance de la contribution associée au CF_2 sur les contributions des C-C, C-O et CF_3. Une explication de ce résultat est la substitution de l'atome d'hydrogène par un atome de fluor dans les liaisons C-H, les produits de réaction étant du HF et un polymère fluoré. De plus, ils observent une diminution de la rugosité de surface du polysulfone après l'exposition au plasma de CF_4.

Turban *et. al* [112] analysent par XPS la surface d'une résine Novolac exposée à un plasma de SF_6. Ils observent une fluorisation de la surface, par liaison des atomes de fluor aux atomes de carbone, et par dégradation des groupements oxygénés. Cette différence par rapport à Hopkins peut s'expliquer par le fait que l'oxygène est présent avec des fonctions alcool dans les résines Novolac alors qu'il est présent dans des fonctions éther et carbonyle dans le polysulfone. Les fonctions alcool seraient alors plus facilement attaquées par le fluor. Mais les conditions expérimentales étant aussi différentes, il est difficile d'être affirmatif sur cette conclusion.

Sur le spectre C1s du carbone, Turban positionne et identifie les nouvelles contributions de la manière suivante :

- A 293.2 eV, CF_3
- A 291.1 eV, CF_2
- A 289.0 eV, CF
- A 287.4 eV, CO-CF_x
- A 286.0 eV, C-O et C-CF_x (dans ce pic, ils ne peuvent différencier la contribution du C-O et celle du C-CF_x)

Le spectre XPS de l'oxygène O1s met en évidence des modifications chimiques suivantes : le pic est moins intense et plus large. Ceci résulte d'une diminution de la contribution des liaisons du type C-O à 533.2 eV (typique pour les fonctions alcool) et d'une apparition d'une contribution à 534.5 eV, attibuée aux liaisons O-CF_x et O-SF_x.

Ces résultats nous serviront de référence pour déterminer les types de liaisons associés aux nouvelles contributions qui apparaissent en surface lors de plasmas similaires.

IV.1.4 Conclusion

Ces diverses études montrent qu'en gravure par *plasma d'oxygène*, plusieurs régimes réactionnels peuvent avoir lieu selon les conditions expérimentales :

- **Incorporation d'atomes d'oxygène en surface**,
- **Décomposition de groupements ester**.

D'une manière générale, une **forte rugosité de surface** est observée.

En *plasma d'argon*, pour tous les polymères étudiés, les résultats de la littérature montrent :

- **Une diminution de la quantité d'oxygène en surface**,
- **Une attaque préférentielle des liaisons les plus polaires**,
- La cinétique de gravure et le taux de décomposition des fonctions ester sont **uniquement contrôlés par l'énergie des ions**,
- La dégradation des fonctions ester entraîne **une scission de chaîne sur les métacrylates et la création de produits volatils** qui induisent une rugosité de surface,
- Lorsque le polymère ne contient pas d'atomes d'oxygène, le plasma d'argon provoque la scission des liaisons C-C et C-H, entraînant **une graphitisation de la surface**.

Enfin, les *plasmas fluorés* induisent une **incorporation d'atomes de fluor dans la chaîne carbonée** du polymère et une **dégradation de certaines fonctions oxygénées**. De plus, le plasma de CF_4 semble **diminuer la rugosité de surface** du film de résine.

Nous allons maintenant identifier les modifications physico-chimiques induites par ces différents plasmas sur la NILTM105 photo-polymérisée. A partir des comportements observés sur des polymères modèles après ces plasmas, nous allons déterminer les mécanismes réactionnels mis en jeu pendant l'étape de gravure de la résine UV-NIL.

Après un plasma d'oxygène, la composition chimique de la surface de la NILTM105 devrait être altérée par le plasma puisqu'il est très réactif avec les composés organiques. Au vu des fonctions chimiques présentes dans notre résine et de nos conditions expérimentales (travaillant avec un seul point de fonctionnement), il nous est cependant difficile de déterminer *a priori* si nous serons en régime de décomposition des fonctions oxygénées ou en régime d'incorporation d'oxygène.

En plasma d'argon, les différentes études rapportées dans la littérature concluent à une dégradation des fonctions ester, notamment grâce à la disparition des liaisons C=O. Comme notre polymère contient cette fonction, nous pouvons nous attendre nous aussi à une dégradation de cette fonction, provoquant aussi une scission entre la chaîne principale et la chaîne secondaire.

Enfin, les plasmas fluorés induisent une fluorisation de la surface, par incorporation du fluor dans la chaîne carbonée, et par substitution de l'oxygène par du fluor dans les fonctions alcool. Notre polymère présentant une chaîne carbonée, nous devrions trouver les différentes liaisons CF_X dans les spectres XPS du carbone après des plasmas fluorés ; et le fluor devrait s'incorporer dans les fonctions alcool, diminuant ainsi cette contribution.

IV.2 Plasma d'oxygène

IV.2.1 Modifications physiques

Dans un premier temps, nous avons étudié les modifications morphologiques du film de résine photo-polymérisée, induites par un plasma d'oxygène. L'analyse AFM de la surface (voir Figure 4.12) met en évidence une forte modification de l'état de surface de la résine gravée par une augmentation de la rugosité de surface rms de 0.7 nm à 4.7 nm.

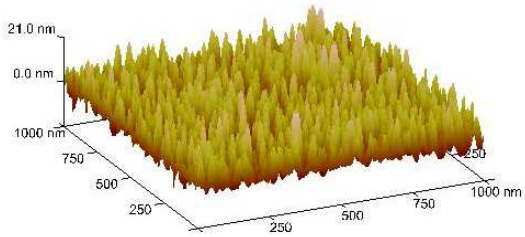


FIG. 4.12 – *Image AFM de la surface de la résine NILTM105 après un plasma d'oxygène (rms=4.7 nm).*

Cette augmentation de rugosité de surface est en accord avec les résultats rapportés dans la littérature [107, 108, 109, 110]. L'analyse chimique de la surface devrait nous aider à déterminer l'origine de cette augmentation de rugosité.

IV.2.2 Modifications chimiques

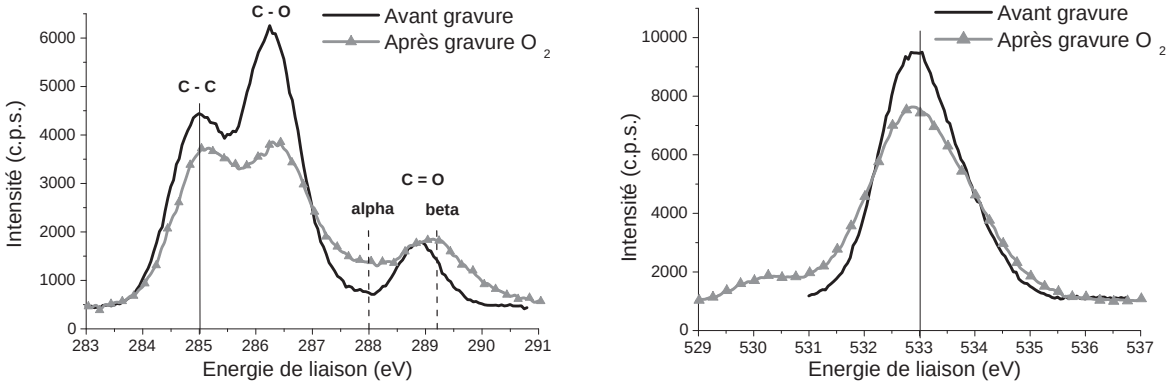
L'analyse XPS quantitative des éléments présents en surface du film de NILTM105 exposé à un plasma d'oxygène (cf. Tableau 4.2) montre qu'il se produit, comme attendu, une modification chimique en surface : nous observons une incorporation d'atomes d'oxygène en surface.

Espèces présentes	Avant gravure	Après gravure
Carbone	67 %	60 %
Oxygène	29 %	37 %
Autres	4 %	3 %

TAB. 4.2 – *Quantification, par analyse XPS, des différentes espèces présentes à la surface du film de NILTM105 avant et après gravure par plasma d'oxygène.*

L'analyse des spectres XPS des pics du carbone et de l'oxygène (voir les spectres Figure 4.13 (a) et (b) respectivement) avant et après exposition au plasma d'oxygène confirme cette modification chimique.

Sur le spectre du carbone (Figure 4.13 (a)), nous observons une forte diminution de l'intensité des pics correspondant aux liaisons C-O (entre 286.2 et 286.6 eV), une légère diminution de celle correspondant aux liaisons C-C et C-H (à 285.0 eV) et une augmentation de l'intensité du pic correspondant aux liaisons C=O (dans la gamme 287.8-289.2 eV). La quantification de ces différentes liaisons obtenue par déconvolution spectrale est reportée Tableau 4.3.



(a) Carbone C1s

(b) Oxygène O1s

FIG. 4.13 – *Spectres XPS du carbone C1s (a) et de l'oxygène O1s (b) avant et après gravure par plasma d'oxygène.*

Composante chimique	C-C et C-H	C-O-H et C-O-C	O=C-O-C	-	O=C-O	-
Fonction chimique		alcool et éther	ester	α	ester	β
Energie de liaison (eV)	285.0	286.3	286.6	287.8 - 288.2	289.0	289.2 - 289.4
Avant gravure	33 %	41 %	15 %	-	11 %	-
Après gravure	36 %	31 %	12 %	9 %	6 %	6 %

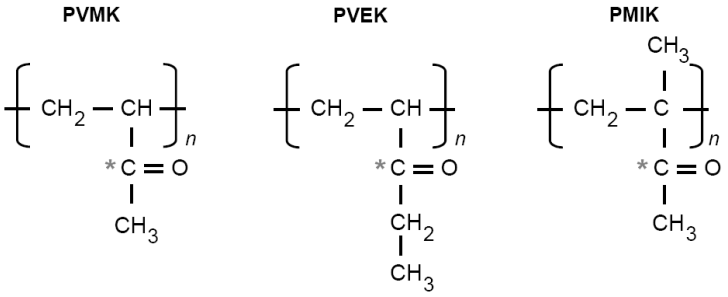
TAB. 4.3 – *Quantification des différentes contributions du spectre C1s du carbone obtenue par déconvolution des spectres XPS avant et après exposition à un plasma d'oxygène.*

Les nouvelles fonctions chimiques apparues après le plasma d'oxygène (vers 288.0 eV et 289.2 eV), respectivement appelées α et β pour le moment, correspondent à des nouveaux états d'oxydation, puisqu'ils se trouvent dans la gamme d'énergie des liaisons C=O.

Nous avons déterminé à quelles fonctions chimiques peuvent être associées ces contributions α et β par comparaison des énergies de ces contributions avec plusieurs polymères référencés dans les tables XPS [104].

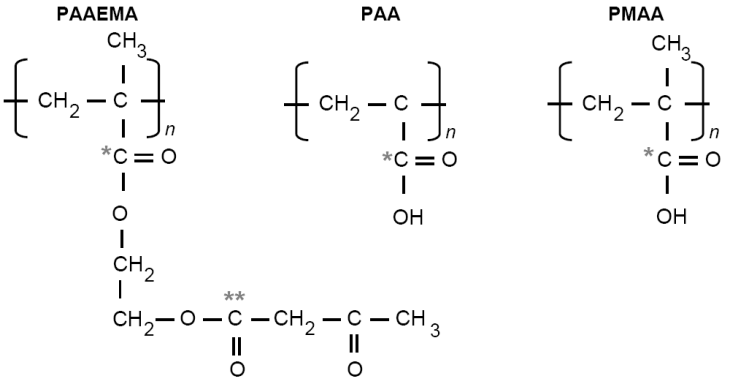
- Ainsi, nous identifions la contribution α à 288.0 eV comme étant une **fonction carbonyle C=O**, comme dans les polymères PVMK, PVEK et PMIK (voir les formules ainsi que les énergies de liaison associées Figure 4.14).
- De la même manière, la contribution β à 289.2 eV est identifiée comme étant **un acide carboxylique** comme pour le PMAA et PAA ou **un groupement ester dans un environnement fortement oxydé** comme pour le PAAEMA (les formules de ces polymères ainsi que les énergies de liaison associées sont représentées Figure 4.15).

Enfin, sur le spectre de l'oxygène (Figure 4.13 (b)), nous observons une diminution de l'intensité et un élargissement du pic. Cette diminution d'intensité et l'élargissement du pic d'oxygène est aussi observée par Hopkins [107] après un plasma d'oxygène sur un polymère différent.



Atome de carbone considéré	PVMK C*	PVEK C*	PMIK C*
Energie de liaison (eV)	287.97	287.81	287.92

FIG. 4.14 – *Formules du PMVK, PVEK et PMIK présentant un groupement carbonyle.*



Atome de carbone considéré	PAA C*	PMAA C*	PAAEMA C*	PAAEMA C**
Energie de liaison (eV)	289.2	289.33	289.22	289.35

FIG. 4.15 – *Formules du PAAEMA, polymère présentant une fonction ester dans un environnement oxydé et des PMAA et PAA, polymères contenant un acide carboxylique.*

IV.2.3 Mécanismes réactionnels

Les modifications chimiques observées et décrites au paragraphe précédent, traduisant l'impact du plasma d'oxygène sur la NILTM105 photo-polymérisée, sont les suivantes :

- Diminution des contributions C-O vers 286.3 eV,
- Apparition d'une contribution vers 288.0 eV,
- Apparition d'une contribution vers 289.2 eV.

Ces observations nous permettent de conclure à une oxydation des fonctions oxygénées (alcool en carbonyle et ester en acide carboxylique ou dans un environnement oxydé). Il est cependant très difficile de déterminer de manière précise les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de cette gravure en plasma d'oxygène. En effet plusieurs déconvolutions spectrales du même pic

peuvent donner des résultats cohérents, mais quelque peu différents les uns des autres en terme de quantification et de positionnement de chaque contribution.

De plus, la quantification des espèces présentes en surface (voir Tableau 4.2) montre qu'il se produit une incorporation d'atomes d'oxygène en surface du film de résine après gravure. Cette incorporation d'oxygène s'additionne alors à l'oxydation des fonctions oxygénées déjà présentes. Par comparaison avec la littérature, il semblerait que dans notre cas, l'énergie des ions ne soit donc pas suffisante pour dégrader (et volatiliser) les groupements ester, puisque la quantité de cette composante n'est pas diminuée après gravure, mais que nous soyons en **régime d'incorporation d'oxygène**.

Sur le pic de l'oxygène, les atomes d'oxygène proches d'une double liaison C=O sont positionnés vers 533.8 eV et 532.5 eV (aux extrêmités du pic) et ceux avec une simple liaison (C-O) sont au centre. L'élargissement et la diminution de l'intensité du pic observés après gravure confirment l'hypothèse émise sur le carbone : **l'oxydation de la surface se ferait par formation de liaisons du type C=O au détriment des liaisons C-O**. La faible contribution qui apparaît à faible énergie (à 530.2 eV) peut être attribuée à des liaisons du type Ti-O, provenant d'une contamination de la chambre de gravure. La présence de titane en surface du film de résine (observée sur le spectre large et sur le pic O1s de l'oxygène), même en très faible quantité, pourrait alors expliquer la forte rugosité observée par AFM. En effet, les atomes de titane, déposés sur les parois du réacteur lors de gravures précédentes, peuvent réagir avec l'oxygène du plasma et se redéposer en surface du film de résine, formant des masques de gravure en îlots. Ce phénomène est connu sous le nom de "micro-masquage". Des études sont en cours à l'heure actuelle pour déterminer l'influence des parois et remédier aux divers problèmes rencontrés tel que celui-ci. Mais d'une manière générale, quel que soit le type de résine utilisée (résine UV-NIL ou résine de lithographie optique), une forte rugosité de surface est toujours observée après un plasma d'oxygène.

IV.3 Plasma d'argon

IV.3.1 Modification physique

L'analyse AFM de la surface du film de NILTM105 après exposition à un plasma d'argon met en évidence une augmentation de la rugosité de surface rms de 0.74 à 1.16 nm (une image AFM de la surface est présentée Figure 4.16).

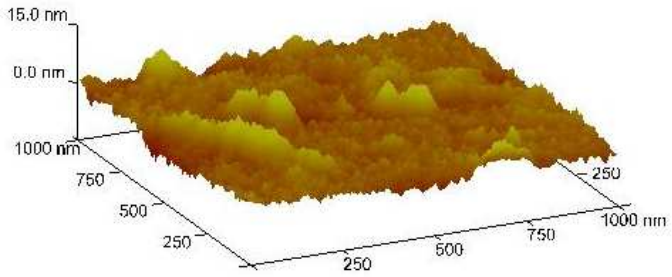


FIG. 4.16 – *Image AFM de la surface de la résine NILTM105 après un plasma d'argon (rms=1.16 nm).*

Ling *et. al* [91] expliquent la forte augmentation de rugosité de surface des films de résine 248 et 193 nm exposés à un plasma d'argon par la désorption des groupements secondaires qui sont très volatils. Dans notre cas, il est nécessaire de procéder à l'analyse chimique de la surface de la résine pour expliquer cette augmentation de rugosité de surface.

IV.3.2 Modifications chimiques

La quantification des éléments présents en surface du film de NILTM105, déterminée par analyse XPS, après gravure par plasma d'argon, est retranscrite Tableau 4.4. Elle montre une diminution nette de la quantité d'oxygène après gravure.

Espèces présentes	Avant gravure	Après gravure
Carbone	67 %	86 %
Oxygène	29 %	12 %
Autres	4 %	2 %

TAB. 4.4 – *Quantification XPS des différentes espèces présentes à la surface du film de NILTM105 avant et après exposition à un plasma d'argon.*

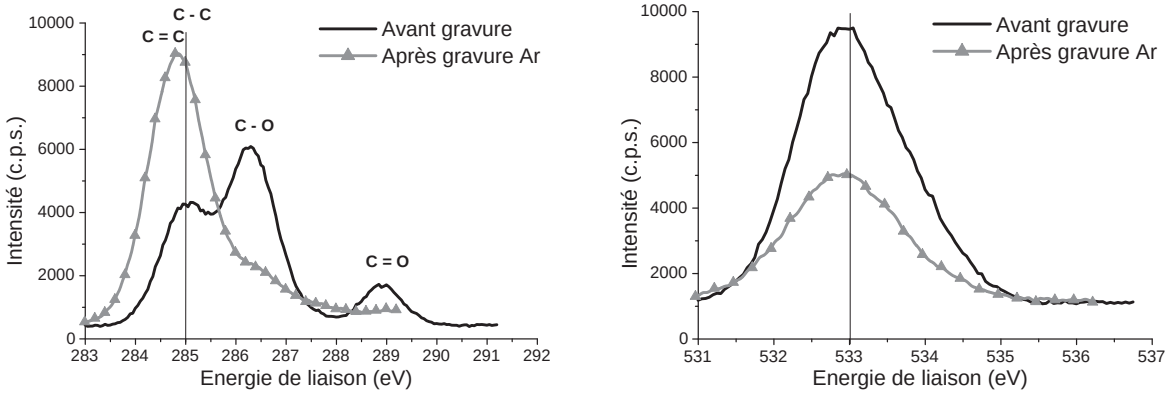
Une analyse plus précise du spectre C1s du carbone (voir Figure 4.17 (a)) avant et après gravure met en évidence les modifications suivantes :

- **Quasi disparition des fonctions ester** (C=O positionnés vers 289.0 eV et C-O à 286.6 eV)
- **Diminution** des liaisons C-O positionnées à 286.3 eV (**fonctions alcool et éther**)
- **Apparition** d'une contribution à 284.5 eV (attibuée à **des liaisons du type C=C**)

Les proportions des différentes contributions sont reportées Tableau 4.5. Les observations listées ci-dessus sont confirmées par une forte diminution du pic O1s de l'oxygène (voir Figure 4.17 (b)), même si sur ce pic, il est très difficile de déconvoluer les différentes composantes.

Composante chimique	C=C	C-C et C-H	C-O-C et C-OH	O=C-O-C	O=C-O
Energie de liaison (eV)	284.5	285.0	286.3	286.6	289.0
Avant gravure	-	33 %	41 %	15 %	11 %
Après gravure	33 %	49 %	18 %	-	-

TAB. 4.5 – *Quantification des différentes contributions du spectre C1s du carbone obtenue par déconvolution des spectres XPS avant et après exposition à un plasma d'argon.*



(a) Carbone C1s

(b) Oxygène O1s

FIG. 4.17 – *Spectres XPS du carbone C1s (a) et de l'oxygène O1s (b) avant et après exposition à un plasma d'argon.*

IV.3.3 Mécanismes réactionnels

L'apparition de la contribution à 284.5 eV suggère une graphitisation de la surface par formation de liaisons C=C. Comme la quantité de la contribution C-C ne diminue pas après gravure, il y a peu de chances pour que la graphitisation se produise sur les sites -CH_2-CH_2-. Par contre, à 286.3 eV, énergie correspondant aux liaisons C-O des fonctions éther et alcool, nous observons une diminution de la moitié de la composante totale. Une telle diminution laisse penser qu'il y a eu une attaque préférentielle et complète d'une des deux fonctions. Il semble que l'attaque soit plus facile sur les fonctions alcool puisque les produits de réaction seraient une molécule OH, composé volatil, et des fonctions alcènes (C=C) sur la chaîne de polymère. Les sites de formation de cette graphitisation seraient donc principalement les fonctions alcool.

La diminution de la quantité d'oxygène et l'attaque préférentielle des liaisons les plus polaires (C=O) que nous observons sont en accord avec les résultats de la littérature [105, 106, 90, 91], obtenus, pour chaque groupe, sur des polymères différents et dans des conditions de gravure différentes.

La disparition des liaisons C=O en surface du film (observée sur le pic du carbone et de d'oxygène) étant liée à une dégradation des groupements ester, nous en déduisons qu'il se produit un phénomène de scission de chaîne entre la chaîne principale et la chaîne secondaire du polymère. Ces mécanismes réactionnels sont résumés sur la Figure 4.18.

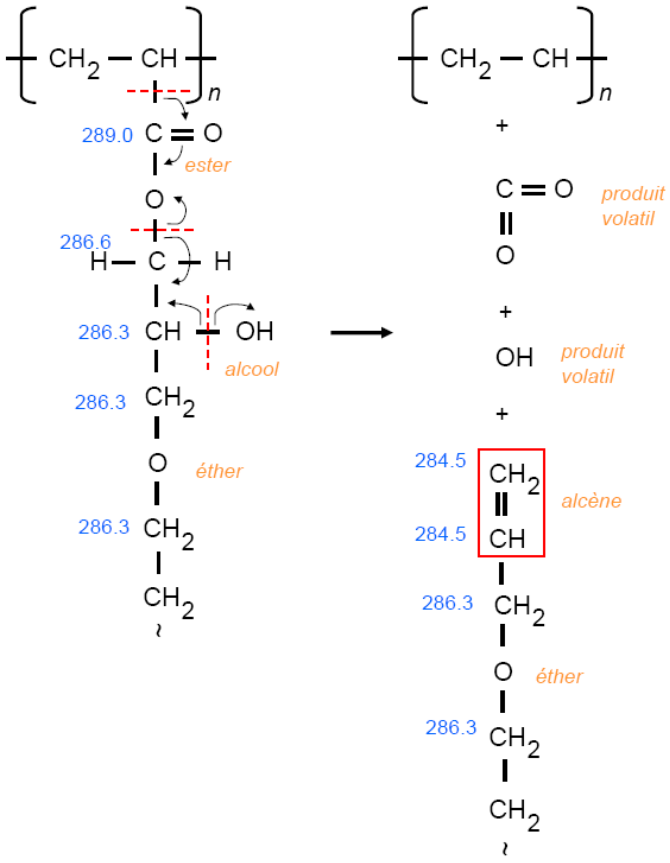


FIG. 4.18 – *Hypothèse de mécanisme réactionnel ayant lieu lors de la gravure de la NILTM105 en plasma d'argon : graphitisation au niveau de la fontion alcool et scission entre la chaîne principale et la chaîne secondaire liée à la dégradation des fonctions ester.*

En conclusion, l'analyse physico-chimique de la surface de notre polymère nous conduit à des résultats similaires à ceux publiés par des auteurs qui étudient des polymères différents mais présentant des fonctions chimiques identiques, notamment la fonction ester. Nous pouvons donc nous appuyer sur leurs conclusions pour émettre des hypothèses sur les mécanismes réactionnels ayant lieu à la surface du polymère :

- La quasi disparition des liaisons C=O suggère une scission entre la chaîne principale et la chaîne secondaire.
- La graphitisation de la surface de la résine se ferait par dégradation des fonctions alcool.
- Ling *et. al* [91] expliquent leur forte augmentation de rugosité de surface des films de résine 248 et 193 nm exposés à un plasma d'argon par la désorption des groupements secondaires qui sont très volatils. Les transformations que nous observons étant aussi associées à la désorption de CO_2 et de OH, petits composés volatils, ils peuvent expliquer l'augmentation de rugosité de surface que nous observons.

IV.4 Plasmas fluorés

IV.4.1 Modifications physiques

L'analyse AFM de la surface du film de NILTM105 exposé à un plasma fluoré montre une faible rugosité de surface (l'image AFM correspondante est reportée Figure 4.19 pour un plasma de SF_6). Les valeurs des rugosités rms après les plasmas de CF_4 et de SF_6 sont de 0.9 et 0.7 nm respectivement, ce qui correspond à une faible variation de la rugosité de surface, par comparaison avec les autres gaz précédemment utilisés.

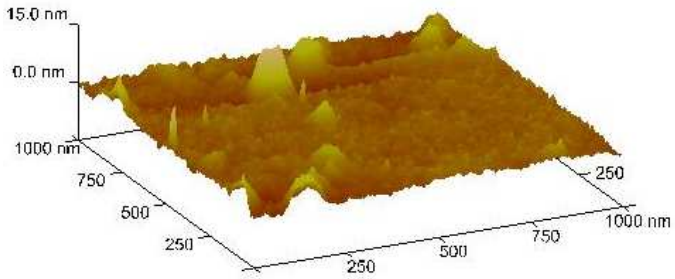


FIG. 4.19 – *Image AFM de la surface de la résine NILTM105 exposée à un plasma de SF_6 (rms=0.7 nm).*

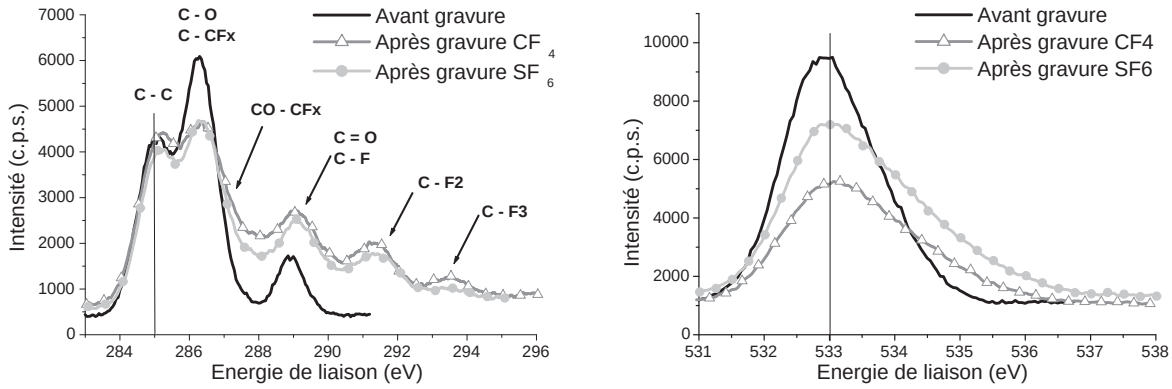
IV.4.2 Modifications chimiques

La quantification des éléments présents en surface du film de NILTM105, déterminée par analyse XPS, après exposition à différents plasmas fluorés, est retranscrite Tableau 4.6. Elle montre que, quel que soit le gaz utilisé, l'incorporation du fluor se fait principalement au détriment de l'oxygène, et peu au détriment du carbone.

Espèces présentes	Avant gravure	Après CF_4	Après SF_6
Carbone	67 %	53 %	53 %
Oxygène	29 %	15 %	19 %
Fluor	1 %	32 %	27 %
Autres	3 %	-	1 %

TAB. 4.6 – *Quantification XPS des différentes espèces présentes à la surface du film de NILTM105 avant et après exposition à différents plasmas fluorés.*

Nous observons sur les spectres XPS de l'oxygène et du carbone (Figures 4.20) une diminution de l'intensité et un élargissement du pic de l'oxygène (Figure 4.20 (b)), et une nette diminution de la contribution C-O du spectre C1s du carbone (Figure 4.20 (a)). Ces deux observations confirment la diminution de la quantité d'oxygène présente en surface du film de polymère exposé aux plasmas fluorés.



(a) Carbone C1s

(b) Oxygène O1s

FIG. 4.20 – *Spectres XPS du carbone C1s (a) et de l'oxygène O1s (b) avant et après exposition à différents plasmas fluorés.*

D'autre part, le spectre C1s du carbone met en évidence l'apparition de nouvelles contributions aux énergies élevées. Ces nouvelles contributions sont déterminées par déconvolution spectrale du pic C1s du carbone obtenu après plasma. Il apparaît alors qu'après exposition aux plasmas fluorés, de nombreuses liaisons fluoro-carbonées apparaissent. Les positions de ces nouvelles contributions sont en accord avec les résultats de Turban *et. al* [113, 112]. Le Tableau 4.7 répertorie les quantifications et les positions en énergie de ces différentes contributions.

Composante chimique	C-C et C-H	C-O et C-CF_x	CO-CF_x	CF et C=O	CF_2	CF_3
Energie de liaison (eV)	285.0	286.2 - 286.6	287.0	289.0	291.4	293.5
Avant gravure	33 %	56 %	-	11 %	-	
Après CF_4	29 %	19 %	18 %	20 %	10 %	4 %
Après SF_6	28 %	23 %	17 %	19 %	11 %	2 %

TAB. 4.7 – *Quantification des différentes contributions du spectre C1s du carbone obtenue par déconvolution des spectres XPS avant et après exposition à différents plasmas fluorés.*

IV.4.3 Mécanismes réactionnels

Le Tableau 4.7 montre que l'incorporation du fluor se fait principalement sur les sites alcools et ester, et très peu sur les sites C-C et C-H. Cette observation laisse penser que l'incorporation du fluor se fait par substitution des atomes d'oxygène et d'hydrogène, tout comme pour Hopkins et Turban.

Cependant, la quantification des espèces présentes en surface (voir Tableau 4.6) met en évidence une diminution plus grande de l'oxygène en surface après un plasma de CF_4 qu'après un plasma de SF_6. En plasma CF_4, les atomes de carbone réactifs peuvent attaquer l'oxygène du polymère pour former du CO ou du CO_2, permettant au fluor de s'attacher à la chaîne carbonée en plus

grande quantité. Cette hypothèse peut se vérifier sur les spectres XPS du carbone (Figure 4.20 (a)) puisque l'intensité des contributions du CF_3, CF_2, CF et CO-CF_x est toujours supérieure après un plasma de CF_4 à celle obtenue après un plasma de SF_6 ; alors que l'intensité du C-O (à 286.3 eV) est inférieure.

Le spectre XPS de l'oxygène (Figure 4.20 (b)) est moins intense et plus large, notamment aux énergies de liaison élevées. Turban observe le même comportement sur un autre polymère exposé à un plasma de SF_6. Il attribue la contribution à 534.5 eV aux liaisons O-CF_x et O-SF_x. En se basant sur cette hypothèse, nous attribuons donc cette composante après un plasma de CF_4 à du O-CF_x et après un plasma de SF_6 à du O-CF_x et O-SF_x. La quantité d'oxygène présente en surface étant supérieure après un plasma de SF_6 à celle obtenue après un plasma de CF_4, il est normal que l'intensité du pic soit supérieure à 533.0 eV après un plasma de SF_6. Comme à 534.5 eV il y a deux composantes après un plasma de SF_6, il est là aussi cohérent de retrouver une quantité supérieure.

En conclusion, au vu des proportions des différentes contributions dans le spectre du carbone, nous concluons à la **substitution des atomes d'oxygène des fonctions alcool et ester par des atomes fluorés, les fonctions éther et méthylène étant peu affectées**.

IV.5 Conclusion des modifications engendrées par les différents plasmas

En plasma d'oxygène, les études rapportées dans la littérature ont mis en évidence deux régimes réactionnels, dépendant de l'énergie des ions : la dégradation des fonctions ester ou l'incorporation d'oxygène. Dans notre cas, nous ne sommes pas en régime de dégradation des fonctions ester, mais en régime d'incorporation d'oxygène et d'oxydation des fonctions oxygénées : c'est à dire que la surface du polymère exposé au plasma présente plus de fonctions C=O.

L'ensemble des études publiées dans la littérature sur le comportement de films de polymères exposés à un plasma d'argon montre une diminution de la quantité d'atomes d'oxygène surfaciques, et une attaque préférentielle des liaisons les plus polaires. Nous observons que la NILTM105 photo-polymérisée se comporte de la même manière, avec une forte dégradation des fonctions ester. Nous en déduisons qu'il se produit un phénomène de scission de chaîne entre la chaîne principale et la chaîne secondaire, associée à la formation de composés volatils. Par ailleurs, nous attribuons la graphitisation de la surface du film de résine à la dégradation des fonctions alcool ; et il semblerait que les fonctions éther ne soient pas modifiées.

Enfin, en plasma fluoré, les études rapportées dans la littérature ont mis en évidence la substitution d'atomes d'hydrogène et d'atomes d'oxygène des fonctions alcool par des atomes de fluor ; les fonctions éther et carbonyle semblant être inaltérées. Nous observons nous aussi, sur la NILTM105 photo-polymérisée, une forte incorporation d'atomes de fluor en surface. Cette incorporation semble se produire par substitution d'atomes d'oxygène des fonctions ester et alcool, et en moindre mesure par substitutions des atomes d'hydrogène des fonctions méthylène.

Cette étude complète nous a permis d'identifier les modifications physico-chimiques de la NILTM-105 photo-polymérisée engendrées par différents plasmas et d'en comprendre les mécanismes réactionnels. Nous avons alors observé que cette résine se comporte de manière similaire à des polymères de référence. Dans le paragraphe suivant, nous allons évaluer son comportement en terme de cinétique de gravure sous ces plasmas, paramètre essentiel à l'intégration de la NILTM105 dans un procédé technologique.

IV.6 Cinétiques de gravure

Les cinétiques de gravure sont évaluées sur des films de résine NILTM105 photo-polymérisée, gravés par des plasmas d'O_2, d'Ar, de CF_4 et de SF_6. Les cinétiques de gravure sont calculées en mesurant l'épaisseur des films avant et après gravure par ellipsométrie. Ces cinétiques de gravure sont ensuite comparées à celles des films de résine de lithographie optique : l'UV5 (résine 248 nm de Rohm and Haas) et la PAR707 (résine 193 nm de Sumitomo) obtenues dans les mêmes conditions de gravure. Les résultats sont présentés Tableau 4.8.

Cinétique de gravure (nm/min)	O_2	CF_4	SF_6	Ar
NILTM105	620	180	210	120
PAR707 - résine 193 nm	478	115	178	47
UV5 - résine 248 nm	388	102	138	33

TAB. 4.8 – *Cinétiques de gravure de la NILTM105 (résine UV-NIL), UV5 et PAR707 (résines 248 et 193 nm respectivement).*

Les résultats de ce tableau nous montrent que, quel que soit le gaz utilisé, la cinétique de gravure de la résine UV-NIL est supérieure à celle de la résine 193 nm qui est elle-même supérieure à celle de la résine 248 nm. Ce résultat est en accord avec nos attentes puisque les facteurs d'Ohnishi (cf. équation 4.1) de ces trois résines se classent dans le même ordre, comme le montre le Tableau 4.9.

Résines	Résine 248 nm	Résine 193 nm	Résine UV-NIL
Facteur d'Ohnishi	3.38	3.53	6.25

TAB. 4.9 – *Facteurs d'Ohnishi calculés à partir d'un monomère des résines 248 nm, 193 nm et UV-NIL.*

Ce problème de faible résistance à la gravure des résines avait déjà été soulevé lors du développement des résines 193 nm. En effet, la formule chimique de ces résines a été optimisée pour répondre aux critères d'absorption aux faibles longueurs d'onde. Or, les polymères utilisés possèdent des groupements peu résistants à la gravure. Une solution pour remédier à la faible résistance à la gravure de ces résines a été le développement d'un traitement post-lithographique.

Ce traitement, appelé "HBr-Cure", consiste en un plasma de HBr, dans des conditions de gravure spécifiques. Ce plasma grave très peu la résine, mais modifie profondément sa structure chimique, lui conférant ainsi de nouvelles propriétés de cinétique de gravure. Nous allons alors dans la section suivante évaluer l'impact d'un tel procédé sur la NILTM105, pour voir s'il peut améliorer ses propriétés de résistance à la gravure, et grâce à quelle modification chimique.

V Utilisation du procédé d'HBr-Cure pour l'UV-NIL

Compte tenu du nombre de critères d'intégration que doivent simultanément satisfaire les résines UV-NIL (faible viscosité, faible pression de vapeur saturante et faible taux d'évaporation), le choix est limité dans la sélection des monomères. Nous avons montré précédemment que la résine NILTM105 répond aux critères de pressage, mais présente des problèmes de résistance à la gravure. Dans cette section, nous évaluons donc l'impact du traitement HBr-Cure sur la résine NILTM105, et nous essayons de comprendre les modifications chimiques engendrées dans cette résine.

V.1 Le procédé d'HBr-Cure

Lors du traitement HBr-Cure, le substrat n'est pas polarisé ($P_{polarisation}$=0W). Par conséquent, les ions ont une faible énergie. Ceci ne permet pas une gravure classique, mais les neutres et les ions réactifs formés dans le plasma sont suffisamment énergétiques pour attaquer les groupements carbonyles et ester de la résine. Mahorowala *et. al* [114] observent par analyse FTIR d'un film de résine 193 nm, une diminution de l'absorbance des pics du C-O et C=O, et une augmentation des pics du C-H, ce qui témoigne d'une attaque préférentielle des groupements oxygénés. Cette modification chimique du film de résine tend à uniformiser la composition chimique globale. En diminuant la quantité d'oxygène, il y aurait donc scission entre les groupements secondaires et la chaîne principale (phénomène aussi appelé déprotection des groupements protecteurs).

Au vu de ces résultats, Kim *et. al* [115] se sont intéressés au comportement des résines sous des traitements "Cure" utilisant d'autres gaz, et les conditions de gravure du traitement HBr-Cure. Ils ont donc comparé HBr-, Ar-, H_2- et Cl_2-Cure sur une résine 193 nm (la PAR de Sumitomo). Les quatre procédés changent la composition chimique de la résine de la manière suivante :

- Les liaisons C=O (1800 cm^{-1}) diminuent fortement pour les gaz halogénés et en moins grande quantité pour l'argon, ce qui peut s'expliquer par une substitution de l'atome d'oxygène des groupements CO par les atomes d'hydrogène, chlore ou brome.
- Les liaisons C-H_x varient très peu (légère augmentation en HBr et Ar et légère diminution en H_2 et Cl_2).

La comparaison des quatre traitements de Cure étudiés par ces auteurs les conduit aux conclusions suivantes :

- L'argon n'envèle pas assez de groupements CO pour diminuer suffisamment la rugosité de bord des motifs.
- Le H_2 attaque bien les groupements CO, mais la perte en hauteur de motif est trop importante pour qu'ils soient utilisables.
- Le Cl_2 induit une rugosité de bord trop importante après gravure.
- Le HBr entraîne la plus forte diminution des CO et conduit à une faible rugosité de bord.

Cette étude montre qu'en traitement HBr-Cure, c'est donc bien l'association du gaz HBr et des conditions expérimentales inusuelles qui permettent d'atteindre l'augmentation de la résistance à la gravure.

Finalement, Kawahira *et. al* [116] ont étudié l'effet du HBr-Cure sur une résine 193 nm. Ils observent que la température de transistion vitreuse du film de résine après traitement HBr-Cure est diminuée de 228 °C à 174 °C (≈ 501 K à 447 K), ce qui confirme que ce traitement modifie les propriétés physico-chimiques du film de résine. De plus, ils observent que plus le traitement HBr-Cure est long, plus la profondeur de résine modifiée est importante (environ 150 nm pour un plasma de 15 secondes et plus de 200 nm pour un plasma de 30 ou 60 sec).

V.2 Impact d'un procédé de HBr-Cure sur les résines UV-NIL

Afin de vérifier l'impact du traitement HBr-Cure sur la résine NILTM105, des films de résine exposés à un plasma de traitement HBr-Cure sont ensuite gravés par plasma "standard" avec les gaz utilisés précédemment : O_2, Cl_2, CF_4, SF_6, et Ar.

Les paramètres expérimentaux lors du traitement HBr-Cure et des plasmas standards sont rappelés Tableau 4.10.

Paramètres de gravure	Flux (sccm)	Puissance source (W)	Puissance de polarisation (W)	Pression (mTorr) *	Temps (sec)
Traitement HBr-Cure	100	1200	0	10	30
Plasma "standard"	100	300	50	10	15

TAB. 4.10 – *Paramètres de gravure en plasma HBr "standard" et en traitement HBr-Cure. (* : 10 mTorr ≈ 1.3 Pa)*

Les cinétiques de gravure des films de NILTM105 exposés au traitement HBr-Cure puis aux différents plasmas ont été mesurées par ellipsométrie. Ces résultats ont été comparés aux cinétiques de gravure de la NILTM105 non exposée au traitement HBr-Cure. **Ces résultats montrent que les cinétiques de gravure sont diminuées en plasma de Cl_2 et CF_4 d'un facteur 4 environ**. Par contre, pour les autres chimies, aucune tendance pertinente n'a été observée. Des expériences complémentaires devront être menées pour compléter ce résultat.

Ces résultats tendent à montrer que pour certaines chimies, le traitement HBr-Cure a bien un effet positif sur les cinétiques de gravure de la NILTM105 photo-polymérisée. Afin de comprendre comment ce traitement modifie les propriétés de résistance à la gravure du film de résine, nous avons réalisé des analyses physico-chimiques du film de résine exposé à ce traitement.

V.2.1 Modifications physiques après HBr-Cure

L'analyse AFM de la surface du film de NILTM105 photo-polymérisée, exposé à un traitement HBr-Cure, met en évidence une diminution de sa rugosité rms (voir Figure 4.21). En effet, elle diminue de 0.7 nm à 0.5 nm après traitement. Cette diminution de rugosité de surface est bien liée au traitement HBr-Cure et pas seulement au gaz utilisé car en plasma "standard" de HBr, la rugosité rms après gravure augmente à 1.3 nm.

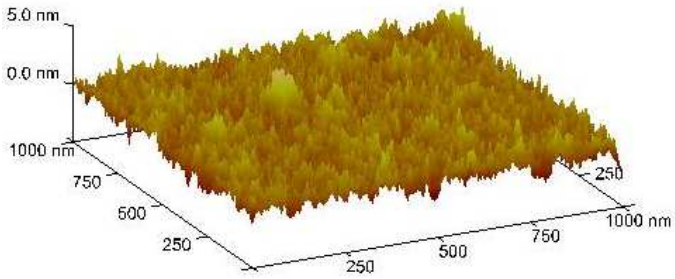


FIG. 4.21 – *Image AFM de la surface de la résine NILTM105 après un traitement HBr-Cure (rms=0.5 nm).*

V.2.2 Modifications chimiques après HBr-Cure

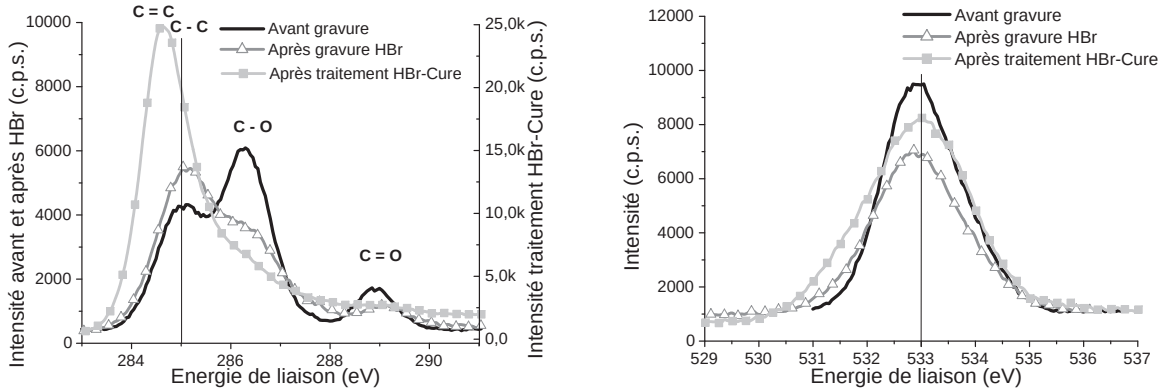
La quantification des éléments présents en surface du film de NILTM105 après exposition à un plasma de HBr "standard" et après un traitement HBr-Cure, déterminée par analyse XPS, est reportée Tableau 4.11.

Espèces présentes	Avant gravure	Après HBr ($P_{polarisation}$ = 50 W)	Après HBr-Cure ($P_{polarisation}$ = 0 W)
Carbone	67 %	60 %	76 %
Oxygène	29 %	16 %	13 %
Br	-	24 %	8 %
Autres	4 %	-	3 %

TAB. 4.11 – *Quantification des différentes espèces présentes à la surface du film de NILTM105 de référence, après exposition à un plasma HBr et après un traitement HBr-Cure.*

Ces résultats nous montrent qu'après un plasma HBr, il y a une forte incorporation du brome en surface, au détriment du carbone et de l'oxygène, alors qu'après un traitement HBr-Cure, l'incorporation du brome est moins importante. L'atome de brome étant gros, il lui est plus difficile de pénétrer en surface lorsqu'il est peu énergétique (typiquement lorsque la puissance de polarisation est nulle, comme en traitement HBr-Cure). De plus, ce traitement induit une forte diminution de la quantité d'oxygène en surface. La quantité d'oxygène étant plus faible dans la résine après ce traitement, le facteur d'Ohnishi (voir Equation 4.1) prédit une diminution de la vitesse de gravure, ce qui est en accord avec nos observations (voir paragraphe V.2).

Les spectres XPS C1s du carbone et O1s de l'oxygène avant gravure, après exposition de la résine à un plasma de HBr, et après exposition à un traitement HBr-Cure sont représentés Figure 4.22 (a) et (b) respectivement. Les spectres avant gravure et après plasma HBr sont décalés en énergie de telle sorte que le pic d'énergie le plus faible soit positionné à 285.0 eV pour compenser l'effet de charge. Le spectre obtenu après traitement HBr-Cure, lui, n'est pas décalé en énergie. En effet, après traitement HBr-Cure, la composante principale du spectre brut est positionnée à 284.5 eV, énergie de liaison des fonctions alcènes (C=C). La formation de ce type de liaisons correspond à une graphitisation de la surface du polymère, qui devient conducteur. Les spectres XPS ne nécessitent alors plus le repositionnement en énergie.



(a) Carbone C1s

(b) Oxygène O1s

FIG. 4.22 – *Spectres XPS du carbone C1s (a) et de l'oxygène O1s (b) en surface du film de NILTM105 de référence, après exposition à un plasma HBr et après un traitement HBr-Cure.*

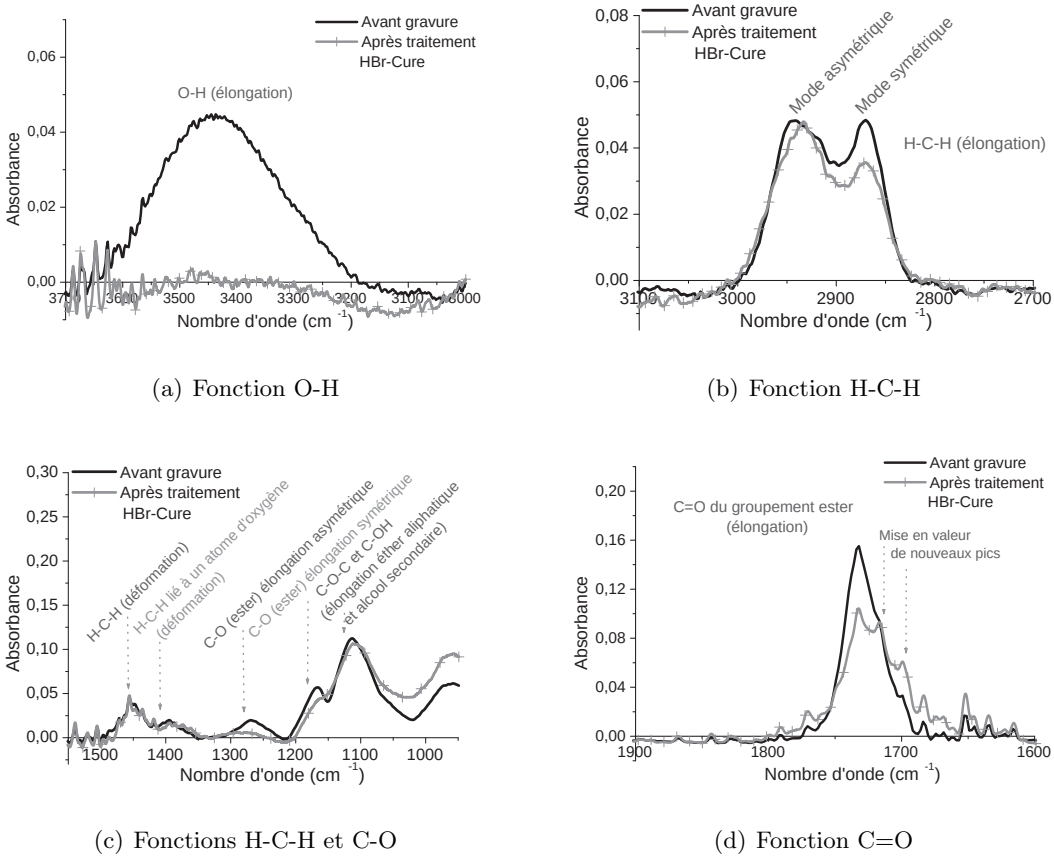
Le positionnement des différentes contributions lors de la déconvolution du spectre C1s du carbone (Figure 4.22 (a)) est délicat car de nombreuses solutions peuvent paraître réalistes. Le spectre C1s du carbone met cependant clairement en évidence une complète disparition de la contribution des liaisons C=O (à 289.0 eV), et une forte diminution des liaisons C-O (entre 286.2 et 286.6 eV), traduisant la dégradation des fonctions ester, éther et alcool.

Une analyse FTIR du film de NILTM105 exposé à un traitement HBr-Cure a été menée afin de confirmer que les modifications observées ci-dessus ne sont pas seulement surfaciques mais aussi volumiques. Les spectres FTIR des zones dans lesquelles nous détectons un effet du traitement HBr-Cure sont reportés Figure 4.23.

Les spectres Figure 4.23 (a) mettent en évidence une diminution des liaisons O-H, ce qui traduit une perte importante de fonctions alcool dans le volume de résine.

Les spectres Figure 4.23 (b) montrent qu'il se produit une modification de la chaîne carbonée. Les spectres ne montrent pas une franche diminution de l'aire du pic correspondant aux liaisons H-C-H, mais plutôt la diminution du mode symétrique de l'élongation de la liaison, et une réorganisation du mode asymétrique. Par contre, en ce qui concerne les déformations de ces liaisons (pics à 1400 et 1460 cm^{-1} Figure 4.23 (c)), elles ne sont pas altérées par le traitement du HBr-Cure. Il doit donc se produire une réorganisation de la chaîne carbonée. Cette observation est proche de celle de Kim *et. al* (très peu de variation des CH_x) [115], mais elle est plutôt en contradiction avec celles de Mahorowala *et. al* (augmentation des C-H) [114].

D'autre part, nous observons une diminution de l'aire du pic du groupement ester (Figure 4.23 (d)) après traitement HBr-Cure, mais pas une disparition complète. La Figure 4.23 (c) met en évidence une importante diminution d'intensité des pics à 1270 cm^{-1} et 1170 cm^{-1}, qui correspondent à l'élongation de la liaison C-O du groupement ester. Ceci confirme les observations XPS qui nous ont permis de conclure à une dégradation des groupements ester lors du traitement HBr-Cure, mais ces spectres montrent aussi que la dégradation de ces groupements n'est pas réalisée dans toute l'épaisseur du film de résine.



(a) Fonction O-H

(b) Fonction H-C-H

(c) Fonctions H-C-H et C-O

(d) Fonction C=O

FIG. 4.23 – *Spectres FTIR des fonctions O-H, H-C-H, C=O et C-O présentes dans le film de NILTM105 avant et après exposition à un traitement HBr-Cure.*

Après un plasma HBr, l'analyse FTIR du film de résine (spectres non présentés ici) montre une faible diminution du pic à 1170 cm^{-1}, et quasiment pas de diminution du pic à 1270 cm^{-1}. Ces observations confirment le fait que la dégradation des groupements ester est prédominante lors du traitement HBr-Cure, mais pas en plasma "standard".

Les spectres Figure 4.23 (c) montrent aussi que le pic à 1100 cm^{-1} associé à l'élongation des groupements éther aliphatique, ne diminue pas en intensité après le traitement de HBr-Cure. Il y aurait donc très peu de modifications de ces groupements dans l'épaisseur du film de polymère.

V.2.3 Mécanisme réactionnel

L'analyse XPS montre qu'en surface, le traitement HBr-Cure, réduit les fonctions oxygénées et graphitise la surface du film de polymère. Nous avons vu en plasma d'argon que la graphitisation de la surface provient certainement de la dégradation du groupement alcool. La diminution des liaisons C-O et la formation des C=C peut ici aussi être expliquée par cette réaction, qui aurait lieu cette fois-ci grâce à la présence d'hydrogène réactif. Lorsque l'hydrogène attaque la fonction alcool, il y aurait alors formation de H_2 et H_2O, produits volatils et d'alcène sur la chaîne de polymère. De plus, l'analyse FTIR montre que la perte des fonctions alcools se fait en volume. L'atome d'hydrogène étant petit, il peut facilement diffuser en profondeur, tout comme les

produits de réaction. Cette hypothèse peut alors expliquer que la graphitisation se produise sur une épaisseur de résine importante et que la dégradation des groupements alcools se fasse avec l'hydrogène.

Les analyses XPS montrent que la dégradation des fonctions ester est totale en surface. En se basant sur les résultats de la littérature, nous en déduisons que ce phénomène induit des scissions entre la chaîne principale et la chaîne secondaire. De plus, le spectre XPS obtenu après un plasma HBr standard montre que la diminution des liaisons C=O est moindre en HBr. Ce résultat montre que cette dégradation des groupements oxygénés est bien due aux conditions expérimentales particulières du traitement HBr-Cure. L'analyse FTIR montre que la dégradation du groupement ester après un traitement HBr-Cure ne se fait pas sur toute l'épaisseur du film de résine, ce qui confirme les résultats de Kawahira [116]. Nous ne pouvons cependant pas émettre de conclusion sur la profondeur maximale de la modification induite dans notre cas. Il serait intéressant de vérifier qu'un traitement HBr-Cure plus long élimine les groupements ester complètement, comme pour les résines 193 nm.

Finalement, l'analyse XPS seule ne nous a pas permis de déterminer quelles fonctions chimiques oxygénées subsistent après le traitement HBr-Cure. Mais la combinaison de ces résultats avec l'analyse FTIR semble montrer que les fonctions éther ne sont pas attaquées par ce traitement.

En conclusion, le traitment HBr-Cure permet :

- Une très faible incorporation des atomes de brome en surface.
- Une dégradation des fonctions ester en surface, provoquant des scissions de chaîne.
- Très peu de modification des fonctions éther.
- Une réorganisation de la chaîne carbonée (fonctions méthylène).
- Une dégradation des fonctions alcool en volume.
- Une graphitisation de la résine par fomation de C=C à partir des fonctions alcool.
- Une réduction de la rugosité de surface.

Maintenant que nous connaissons les modifications chimiques de la résine induites par le traitement HBr-Cure, nous nous intéressons dans le paragraphe suivant à son impact sur les plasmas postérieurs.

V.3 Impact sur les plasmas suivants

V.3.1 Modifications physiques

Afin de vérifier l'impact du traitement HBr-Cure sur la morphologie de la résine, des films de NILTM105 sont exposés aux plasmas d'oxygène, d'argon et fluorés, avec et sans traitement préliminaire de la résine. Les rugosités de surface de ces films de résine sont mesurées par AFM et les valeurs rms sont reportées Tableau 4.12.

Traitement de la résine	NILTM105 vierge		Oxygène		Argon		Fluorés (CF_4)	
	Avant Cure	Après Cure	Sans Cure	Avec Cure	Sans Cure	Avec Cure	Sans Cure	Avec Cure
Rugosité rms (nm)	0.74	0.55	4.7	-	1.16	0.61	0.9	0.85

TAB. 4.12 – *Mesures AFM de la rugosité de la surface du film de NILTM105 après différents plasmas sur des champs 500*500 μm^2.*

La rugosité de la surface du film de résine traitée par un plasma de HBr-Cure, puis exposé à un plasma est toujours inférieure à la rugosité du film de polymère exposé au plasma seul. Le traitement de HBr-Cure aurait donc bien un effet sur la morphologie du film de polymère.

Par contre, les mesures de rugosisté sont généralement effectuées dans la littérature sur les flancs des motifs gravés. Il est donc difficile de comparer nos résultats, obtenus sur films non structurés, à ceux de la littérature. Des expériences complémentaires mesurant les rugosités de bord des motifs sont donc nécessaires pour valider ces premières observations.

V.3.2 Modifications chimiques

Des analyses XPS ont été effectuées sur les films de résine traités par HBr-Cure puis exposés aux plasma d'oxygène, d'argon et fluorés. Ces analyses nous ont permis de quantifier les espèces présentes après ces différents plasmas, et de les comparer à des films gravés sans traitement préliminaire. Ces données sont reportées Tableau 4.13.

Espèces présentes	NILTM105 vierge		Plasma O_2		Plasma Ar		Plasma fluoré	
	Avant Cure	Après Cure	Sans Cure	Avec Cure	Sans Cure	Avec Cure	Sans Cure	Avec Cure
Carbone	67 %	76 %	60 %	32 %	86 %	71 %	53 %	46 %
Oxygène	29 %	13 %	37 %	53 %	12 %	12.5 %	19 %	6 %
Brome	-	8 %	-	-	-	12.5 %	-	-
Fluor	-	-	-	-	-	-	27 %	48 %
Autres	4 %	3 %	3 %	15 %	2 %	4 %	1	-

TAB. 4.13 – *Quantification par analyse XPS des différentes espèces présentes à la surface du film de NILTM105 après différents plasmas.*

Ce tableau nous montre qu'après un plasma d'oxygène, la quantité d'atomes d'oxygène présents en surface d'un film de résine préalablement traité par HBr-Cure est supérieure à celle de la surface d'un film non traité. De même, après un plasma fluoré, l'incorporation du fluor en surface est plus importante. Ceci peut être corrélé avec le fait que les cinétiques de gravure diminuent sur les films de résine traités par le plasma de HBr-Cure. En effet, le traitment HBr-Cure semble graphitiser la résine en diminuant le nombre d'atomes d'oxygène et d'hydrogène en surface. Dans ce cas, lors des plasmas suivants, il se produit une incorporation des espèces réactives (O ou F), mais il leur est plus difficile de former des composés volatils. De ce fait, nous retrouvons plus d'espèces gravantes en surface, et la cinétique de gravure diminue.

Par ailleurs, nous retrouvons des traces de brome en surface du film de résine seulement après un plasma d'argon. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce phénomène : les atomes de brome peuvent provenir des parois qui sont elles aussi pulvérisées en plasma d'argon, et se redéposer en surface au cours de la gravure ; ou alors, le brome présent en surface peut être repoussé dans la matrice de polymère au cours de la gravure par les ions argon.

Des analyses plus précises des spectres XPS du carbone, combinées à des analyses FTIR pourraient nous aider à confirmer cette hypothèse pour expliquer la différence d'incorporation des espèces gravantes et des cinétiques de gravure.

V.4 Conclusion sur le traitement HBr-Cure

La NILTM105 photo-polymérisée, traitée par HBr-Cure, semble présenter des cinétiques de gravure plus faibles que la NILTM105 photo-polymérisée non traitée. Il semblerait donc que le traitement HBr-Cure soit également efficace sur cette résine.

Des analyses physico-chimiques de la surface de la résine montrent que le traitement HBr-Cure réduit la quantité d'oxygène en surface et graphitise le film de résine. La diminution de la quantité d'oxygène de la résine provient de la dégradation des fonctions ester et de la transformation des fonctions alcool en alcène. Ce serait alors la présence d'atomes d'oxygène en plus faible quantité qui serait responsable de sa meilleure résistance à la gravure, cette hypothèse étant en accord avec le facteur d'Ohnishi.

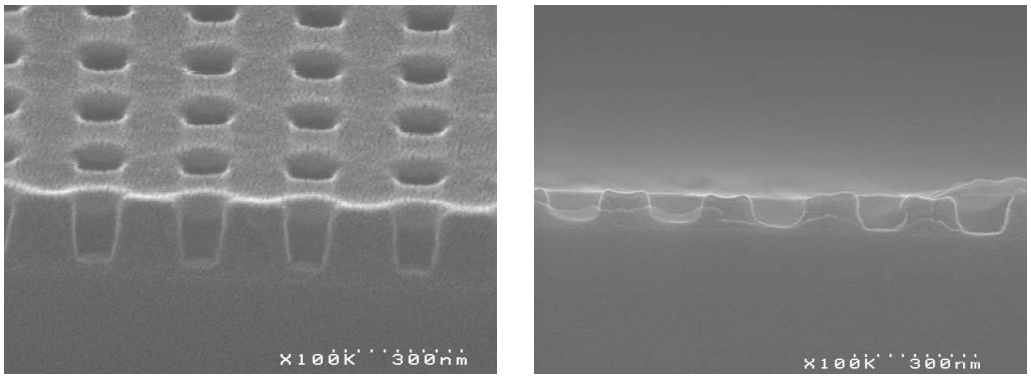
Par ailleurs, les analyses chimiques de la surface de la résine traitée par HBr-Cure et gravée par différents plasmas, montrent que les composés réactifs du plasma (O ou F) s'incorporent plus en surface que lorsque la résine n'est pas traitée par HBr-Cure. Cette observation peut s'expliquer par la difficulté qu'ont les espèces réactives à former des composés volatils lorsque la surface de la résine est pauvre en oxygène et en hydrogène, comme c'est le cas de la résine traitée par HBr-Cure.

Enfin, les analyses morphologiques de la surface du film de résine montrent que le traitement HBr-Cure réduit la rugosité de la surface après traitement, mais aussi après la gravure suivante (par comparaison avec un film de résine simplement gravé).

Le HBr-Cure semble donc bien répondre à nos attentes qui consistent principalement à améliorer la résistance à la gravure de la NILTM105. Nous avons alors cherché à déterminer son impact sur des motifs de résine.

VI Transfert de motifs

Afin de déterminer l'impact d'un traitement HBr-Cure sur des motifs, un réseau de vias de 100 nm espacés de 150 nm de NILTM105 obtenus par UV-NIL est traité par HBr-Cure. Les photos MEB de ce type de réseau après pressage et après traitement sont reportées Figure 4.24 (a) et (b) respectivement.



(a) Après pressage (b) Après HBr-Cure

FIG. 4.24 – *Photos MEB de vias de 100 nm espacés de 150 nm dans de la NILTM105 après pressage (a) et après traitement HBr-Cure (b).*

Ces photos montrent que le traitement HBr-Cure a fortement dégradé la forme des motifs : les vias sont élargis, les flancs sont arrondis, et le sommet des motifs n'est plus plan. Ces premiers essais sur motifs montrent bien que, même si le traitement HBr-Cure est intéressant pour augmenter la résistance à la gravure de la NILTM105, son utilisation pour le transfert des motifs requiert une étude complète.

Par ailleurs, nous avons cherché à transférer des motifs obtenus par UV-NIL avec la NILTM105 avec un procédé de gravure de grille silicium "standard". Ce procédé, optimisé pour graver le silicium, utilise un mélange de $HBr/Cl_2/O_2$, et est réalisé dans des conditions de plasma suivantes : une puissance source de 250 W, une puissance de polarisation de 120 W, et une pression de 4 mTorr ($\approx$ 0.5 Pa).

Une photo MEB du même type de motifs (réseau de vias de 100 nm espacés de 150 nm) gravé avec ce procédé dans du silicium est présenté Figure 4.25.

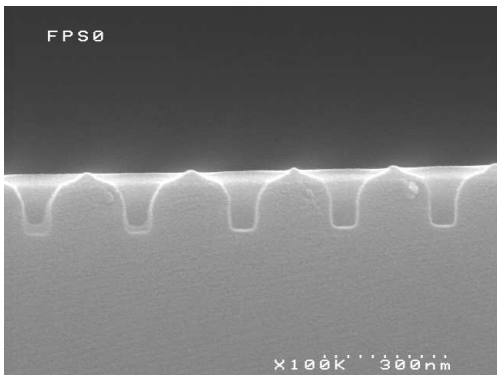


FIG. 4.25 – *Photo MEB de motifs obtenus par UV-NIL puis transférés dans le silicium avec un procédé de gravure de grille silicium standard. Les motifs de résine étaient des vias de 100 nm espacés de 150 nm, imprimés dans de la NILTM105.*

Cette photo MEB montre que le transfert dans le silicium avec un masque de NILTM105 se fait avec une forte réduction de la largeur des vias, qui provient de la dégradation de la forme du masque de résine, aussi appelée facettage. Cependant, cette formulation de résine, non optimisée pour la gravure permet d'atteindre des sélectivités de gravure entre la résine et le silicium qui sont proches de 1 : 1.

Nous nous sommes attachés dans ce chapitre à l'évaluation des cinétiques de gravure et à la compréhension des modifications physico-chimiques engendrées par différents plasmas. Ces études nous ont permis de déterminer les sites préférentiels d'attaque des différents gaz utilisés. Par ailleurs, l'évaluation de la cinétique de gravure est un prérequis nécessaire avant d'évaluer le transfert de motifs. Ce paramètre est d'autant plus important en nanoimpression où il est nécessaire de retirer la couche de résine résiduelle en fond des motifs avant de les transférer. Les premiers essais de transfert de motifs montrent que, même en utilisant le traitement de HBr-Cure (sensé améliorer nettement les procédés), la gravure des motifs et donc le transfert n'est pas simple. La connaissance des mécanismes réactionnels va donc servir de point de départ à l'optimisation de la gravure de la couche de résine résiduelle et le transfert dans la couche sous-jacente. Enfin, même si les premiers résultats sont loin de répondre à tous ces critères d'intégration, ces derniers ne semblent pas inatteignables.

Conclusion

L'étude menée dans ce chapitre concernant la résistance à la gravure de la résine NILTM105 photo-polymérisée s'inscrit dans le cadre de l'intégration de la nanoimpression assistée par UV dans des procédés technologiques complets. Pour cela, des films de NILTM105 (résine UV-NIL comprenant des fonctions ester, éther, alcool et méthylène) ont été gravés avec des plasmas d'oxygène, d'argon et des plasmas fluorés. Des analyses physico-chimiques de la surface nous ont permis de comprendre les modifications engendrées pendant la gravure, et ainsi d'identifier les fonctions chimiques préférentiellement attaquées par les différents plasmas sélectionnés. Ces études nous serviront donc de point de départ pour la formulation de nouvelles générations de résines UV-NIL, plus résistantes à la gravure.

En **plasma d'oxygène**, dans nos conditions de gravure, nous sommes en régime d'oxydation de la surface. Cette oxydation se traduit, d'une part par une incorporation d'atomes d'oxygène en surface, et d'autre part, par une transformation de fonctions oxygénées présentant des liaisons C-O en C=O.

En **plasma d'argon**, nous observons, tout comme de nombreux résultats rapportés dans la littérature, une disparition des liaisons C=O (fonctions ester) et une très forte diminution des liaisons C-O. Nous nous appuyons alors sur les résultats publiés pour conclure à une scission entre la chaîne principale et la chaîne secondaire, et à la volatilisation de petits composés du type CO_2 ou OH. Par ailleurs, nous observons une graphitisation de la surface que nous attribuons à la dégradation des fonctions alcool.

En **plasma fluoré**, le fluor s'incorpore dans la matrice de polymère, conduisant à des liaisons du type CF_X. Cette incorporation de fluor semble se produire par substitution d'atomes d'oxygène des fonctions ester et alcool par des atomes de fluor, les fonctions éther et méthylène paraissant très peu modifiées.

Par ailleurs, une **analyse morphologique des surfaces** de résine exposées à ces plasmas montrent que la rugosité de surface de la résine augmente fortement après un plasma d'oxygène, augmente moins en plasma d'argon et reste inchangée après un plasma fluoré. L'augmentation de la rugosité de surface après un plasma d'oxygène est attribuée à des redépôts d'éléments présents sur les parois, qui induisent un effet de micro-masquage. L'augmentation de la rugosité de surface après un plasma d'argon est attribuée à la volatilisation des petits groupements de la résine tel que du CO_2.

D'autre part, les **cinétiques de gravure** de la NILTM105 sous différents gaz montrent que cette résine est moins résistante à la gravure que les résines 248 et 193 nm. Cependant, la NILTM105 se comporte de la même manière que les résines 248 et 193 nm : c'est à dire que les vitesses de gravure sont élevées lorsque l'attaque est chimique, lentes sous simple bombardement ionique, et intermédiaire pour des gravures chimiques assistées par les ions.

L'ensemble de ces travaux nous permet de connaître les fonctions chimiques qui doivent être utilisées et celles qui doivent être proscrites dans de nouvelles formulations si nous souhaitons en augmenter la résistance à la gravure. Plusieurs solutions peuvent remédier à ce problème : tout d'abord, il faudrait utiliser des monomères présentant moins d'atomes d'oxygène ou des cycles aromatiques afin de réduire le facteur d'Ohnishi et le "Ring Parameter", respectivement. Mais ces conditions sont difficilement compatibles avec le critère de faible viscosité, nécessaire au pressage. Dans le cas où la formulation de la résine ne peut être modifiée, il est possible d'appliquer un traitement par plasma, appelé "HBr-Cure", qui renforce la résistance à la gravure

des résines. Nous avons démontré l'efficacité de ce traitement sur la NILTM105, et mis en évidence les modifications chimiques engendrées par ce traitement : il diminue fortement la quantité d'oxygène présent en surface, par dégradation des groupements ester et des fonctions alcool, et il graphitise la surface de la résine (formation de liaisons du type C=C). Grâce à cette graphitisation de la surface, les espèces réactives du plasma suivant s'incorporent en surface, mais peuvent difficilement former des composés volatils, la surface étant pauvre en hydrogène et en oxygène.

Ce traitement semble être efficace pour résoudre le problème de faible résistance à la gravure de la NILTM105, mais un essai de ce traitement sur des motifs montre qu'il dégrade fortement la forme du motif. Ces premiers résultats de transfert de motifs montrent que des études complètes sont nécessaires pour évaluer et optimiser les procédés de transfert des motifs.

Les résultats de cette étude, obtenus sur des films de résine sans motif, pourront être rapidement utilisés pour évaluer le retrait de la couche de résine résiduelle. Pour l'étape suivante, le transfert des motifs dans la couche sous-jacente, les premières tentatives effectuées dans du silicium, avec un procédé de gravure optimisé pour le silicium, montrent que des études complètes sont nécessaires pour évaluer et optimiser le procédé de transfert. Cependant, avec une formulation de résine non optimisée pour la gravure, les résultats de sélectivité prometteurs laissent penser que les critères d'intégration de l'UV-NIL par "spin-coating" sont accessibles.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse est l'étude et le développement de la lithographie par nanoimpression assistée par UV (UV-NIL), pressentie par la feuille de route de l'ITRS comme une possible candidate dans la fabrication des circuits intégrés pour le nœud technologique 32 nm. Cette nouvelle technique de lithographie s'inscrit en rupture avec les lithographies optiques par projection dans le sens où la résolution obtenue n'est plus directement dictée par la réduction de la longueur d'onde d'exposition mais plutôt par la capacité à fabriquer un moule transparent comportant les motifs fonctionnels à l'échelle 1X et à les reproduire le plus fidèlement possible dans un film de résine par pressage. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes attachés à l'élaboration de procédés technologiques de base, nécessaires à la mise en œuvre de l'UV-NIL, et à la compréhension des mécanismes physiques régissant les différents procédés développés, en nous appuyant sur l'infrastructure technologique du CEA-LETI et CNRS-LTM.

La première partie de cette thèse a été consacrée à la fabrication de moules transparents comportant des motifs micro- et nano-métriques tridimensionnels directement élaborés dans la silice. Ce matériau, bien connu pour la fabrication des réticules de la lithographie optique, a été choisi comme support de fabrication de moules pour l'UV-NIL en raison de sa transparence dans le domaine des rayonnements utilisés en UV-NIL. Mais à cause de son caractère isolant, très peu de procédés de fabrication ont été développés sur de tels types de substrats. Ainsi, nous avons dû développer des techniques de lithographie électronique et de gravure par plasma, en les adaptant au cas du substrat de silice. L'optimisation de la lithographie électronique et sa combinaison avec une lithographie optique par contact nous ont permis de fabriquer des motifs dont les dimensions sont comprises dans une gamme de 60 nm à 60 μm. De plus, l'optimisation des procédés de gravure plasma de l'empilement résine/chrome/silice a abouti à l'élaboration de motifs de 150 nm de profondeur, avec des flancs présentant des pentes supérieures à 82 $^\circ$ et un facteur de forme supérieur à 1 pour des motifs sub-100 nm. Ces moules ont été par la suite découpés selon les dimensions compatibles avec les presses utilisées et reportés, si besoin, sur des portes-moules appropriés. Le procédé de fabrication de moules transparents développé dans le cadre de cette thèse nous a ainsi permis d'élaborer des moules de manière très réactive afin de répondre aux problématiques soulevées lors de l'étude du pressage.

La deuxième partie de cette étude a été consacrée à l'élaboration de matériaux de pressage. Cet aspect constitue également l'un des nombreux points de rupture technologique par rapport aux lithographies conventionnelles. En effet, il ne s'agit plus de chercher à améliorer la résolution des résines polymères en limitant la diffusion du composé photosensible, avec une faible rugosité en bord de ligne. De nouveaux matériaux, photosensibles, et de très faible viscosité (< 1 Pa.s) doivent être élaborés afin de permettre un remplissage aisé des motifs du moule à la température ambiante avec une faible pression (< 1 bar) et un temps de pressage inférieur à la centaine de secondes, avant de les figer par photo-polymérisation. Quelques fabricants de résines lithographiques et autres équipementiers de nanoimpression proposent à la vente des résines dédiées à

l'UV-NIL mais leurs compositions restent peu ou mal connues, ce qui nous a conduit à formuler, à partir de monomères et autres composés basiques, notre propre matériau (NILTM105) et de l'utiliser pour l'essentiel des études expérimentales menées dans le cadre de cette thèse. Une analyse expérimentale a d'abord été menée, afin de vérifier que les propriétés physico-chimiques (viscosité, adhésion au substrat, photosensibilité, réactivité avec la couche anti-adhésive en surface du moule,...) du matériau soient compatibles avec les spécifications théoriques requises.

Dans un troisième temps, nous avons étudié les performances lithographiques de ces matériaux lors du pressage. En nanoimpression, la qualité de la lithographie se traduit essentiellement par la fidélité de reproduction des motifs du moule, l'absence de défauts, et par la valeur et l'uniformité de l'épaisseur résiduelle de résine en fond de motif. Nous nous sommes attachés à l'étude de cette épaisseur de résine. Notre démarche s'est basée sur le pressage de motifs simples (carrés non structurés) de différentes tailles et de motifs réels (réseaux de lignes, de trous de contacts, etc.) de taille et de densité variables. Le pressage de géométries simples nous a permis de comparer nos résultats expérimentaux à ceux prédits par un modèle visqueux axisymétrique développé par T. Leveder. Ainsi, nous avons pu déterminer des règles de dessin sur les surfaces des puces, afin de satisfaire les critères liés à l'épaisseur de résine résiduelle (faible et uniforme). Dans un deuxième temps, le pressage de motifs nous a permis d'identifier les différentes contributions des forces de capillarité et des forces de pression dans les mécanismes de remplissage du moule et de l'évacuation de la résine sous-jacente. Il a été démontré que, pour la gamme de viscosité retenue (35 à 740 mPa.s), seules les puces dont la largeur est inférieure à 100 μm pouvaient, pour des temps de pressage inférieurs à la centaine de secondes, fournir une épaisseur résiduelle fine, uniforme et indépendante de la taille et de la densité des nanostructures qui la composent. Cette partie de l'étude a souligné l'un des inconvénients majeurs de la méthode de dépôt de résine adoptée dans cette étude (le "spin-coating"), à savoir, l'impossibilité d'évacuer uniformément et indépendamment de la densité des motifs imprimés, la résine sous les motifs dans des puces de dimension millimétrique (à partir de 1 mm de côté) avec des temps de pressage inférieurs à la centaine de secondes. Pour pallier cette limitation, la méthode de dépôt de résine par dispense de gouttes, dont le volume et la localisation sont précis, semble être potentiellement prometteuse.

Enfin, dans la dernière partie, nous nous sommes intéressés à la gravure de la résine photopolymérisée. Cette problématique est d'autant plus importante en nanoimpression qu'il est nécessaire de procéder à un retrait de la couche de résine résiduelle avant de transférer les motifs dans la couche sous-jacente. Nous avons conduit cette étude uniquement sur la résine de formulation connue, la NILTM105, car les analyses expérimentales adoptées (XPS, FTIR, AFM, etc.) exigeaient une parfaite connaissance de la composition des matériaux. Plusieurs chimies de plasma ont été sélectionnées afin d'examiner la cinétique de gravure de la résine NILTM105 dans différentes configurations de gravure (gravure physique, chimique et gravure chimique assistée par les ions). Ainsi, nous avons mis en évidence les sites d'attaque préférentiels de la résine lors de son exposition aux différents plasmas sélectionnés et nous avons évalué la vitesse de gravure de cette résine. Cette vitesse a été mesurée supérieure à celle caractéristique des résines utilisées en lithographie optique DUV sous tous les plasmas testés, mais nous avons montré qu'un traitement par *HBr-Cure* peut améliorer sa résistance à la gravure. Enfin, les premières tentatives de transfert de motifs dans le silicium ont montré une dégradation importante de la forme des motifs sous l'effet du traitement par *HBr-Cure* et lors d'un plasma optimisé pour graver le silicium avec un masque de résine. Cependant, les sélectivités de gravure obtenues entre la résine (non-optimisée pour la gravure) et le silicium sont encourageantes. Ainsi, nous pensons qu'en optimisant les paramètres de gravure, il est possible de répondre aux critères requis (de bonne sélectivité de gravure et de faible modification de la forme et des dimensions des motifs).

A l'issue de ce travail de thèse, nous avons apporté une contribution, certes modeste, mais solide, aux efforts conduits par les laboratoires, instituts de recherche et industriels visant à développer et évaluer la lithographie par nanoimpression assistée par ultraviolets. Nous avons fait le choix de focaliser nos efforts sur la faisabilité de ce procédé lithographique alternatif de deux façons : en apportant des solutions technologiques adaptées aux sujets des moules nanostructurés transparents et des résines appropriées UV-NIL, et en dressant les grandes tendances des performances lithographiques obtenues. Il va de soi que des efforts supplémentaires devront être consacrés à la finalisation de ces résultats pour répondre à des problématiques industrielles telles que la nature et le taux de défauts intrinsèques ou extrinsèques aux procédés et matériaux développés, l'optimisation des équipements en cours de fabrication, du rendement, etc. Par ailleurs, des retards de livraison des machines et l'absence de dispositif d'alignement initialement prévu, nous ont empêché de réaliser, dans le temps imparti à cette thèse, un démonstrateur électrique mixant la lithographie par UV-NIL avec d'autres niveaux lithographiques classiques.

Parallèlement à ces tâches de développement et de transfert technologique, les problématiques abordées pendant ce travail de thèse nous permettent d'identifier les perspectives futures de cette étude selon les axes suivants :

- Optimiser la composition de ces matériaux afin d'améliorer leur adhésion au substrat tout en diminuant leur adhésion à la surface du moule, ce qui est intrinsèquement difficile (puisque les surfaces du moule et du substrat sont chimiquement identiques). Pour cela, il sera nécessaire de modifier la composition du matériau UV-NIL pour limiter cette interaction, soit en adoptant une photo-polymérisation de type cationique, soit en rajoutant un surfactant fluoré dans la résine liquide. Si ces formulations modifiées s'avèrent être inefficaces, il faudra envisager de réaliser les moules directement dans des matériaux à faible énergie de surface (Diamond Like Carbone).
- Optimiser la composition du matériau en vue d'augmenter sa résistance à la gravure sous différents plasmas. Une solution intéressante pourrait consister à enrichir les constituants initiaux (monomères) en silicium. Il faudra veiller cependant à ce que la viscosité du matériau, ainsi que ses propriétés lithographiques ne soient pas affectées.
- Poursuivre les études des procédés de gravure et de transfert post-lithographique dans des configurations réelles, comportant des motifs de taille et de densité variables au sein de la même puce.
- Elaborer des "règles de dessin" sur la taille des puces du moule, la densité et la taille de leurs motifs, ainsi que sur la viscosité du matériau utilisé, afin que la configuration de pressage finale corresponde à une épaisseur de couche résiduelle fine et uniforme sur tout le champ pressé. En plus de ces règles de dessin, un quadrillage intra puce, peut être rajouté au dessin du moule dans des zones sans motif et ainsi servir comme réservoir de stockage d'excédent de résine. Le volume de ces réservoirs serait fonction de la surface disponible et de la quantité de résine à "évacuer". Leur présence permettrait alors d'homogénéiser les résultats de pressage à l'échelle macroscopique. La mise en œuvre de cette stratégie ne devrait pas augmenter excessivement le taux de "silicium perdu" au niveau de la plaquette.
- Evaluer les origines des défauts (de remplissage, du type capillaire, etc.), qui peuvent apparaître dans les motifs ou hors des motifs et déterminer dans quelles conditions expérimentales ils peuvent être supprimés, ou du moins minimisés.

Annexe A

Report des moules fins sur des supports épais

Deux techniques de fabrication de moule ont été évaluées et optimisées sur des substrats fins de silice fondue (625 μm d'épaisseur), format de moule accepté par l'EVG620, premier équipement d'UV-NIL disponible au laboratoire. Or, l'EVG770, photo-répéteur UV-NIL, exige un moule plus épais (6.35 mm). Cette exigence s'explique par la bonne tenue mécanique (rigidité) du moule épais et par la disponibilité de matériaux transparents épais, dont la transparence et les propriétés mécaniques ont déjà été largement éprouvées grâce à leur usage intensif en lithographie optique.

Avant de développer les procédés de lithographie électronique et de gravure sur ces substrats épais, des techniques de report ont été évaluées. Elles consistent à assembler les moules fins avec un bloc support micro-usiné dans un réticule (voir le schéma Figure A.1), dont les dimensions sont définies par le dispositif expérimental (voir paragraphe IV.3.1 du chapitre 1).

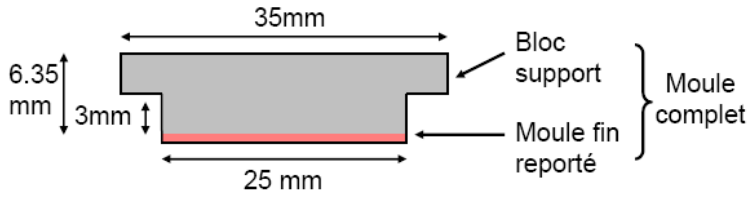


FIG. A.1 – *Schéma de report d'un moule fin sur un support épais.*

Ainsi, les moules fins sont découpés à l'aide d'une scie diamantée en carrés de 25 mm de côté et assemblés avec un réticule en pièces (appelées bloc support), compatibles avec les dimensions requises par le photo-répéteur EVG770.

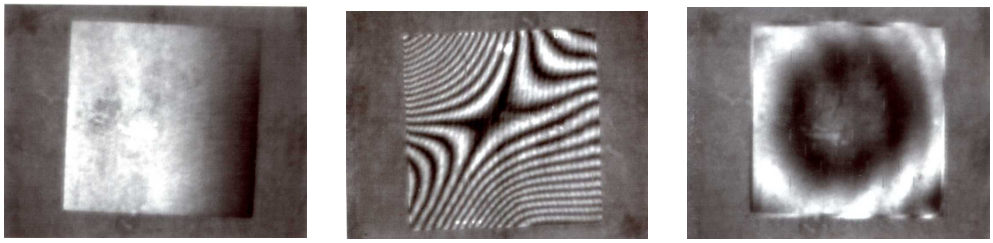
La première technique de report envisagée, déjà testée par Resnick *et al.* en 2002 [51], consiste à utiliser une colle époxy réticulable sous UV (typiquement constituée de polymères acrylates). Le procédé de collage est mené manuellement en étalant la colle sur la surface du moule puis en la réticulant pendant 15 secondes avec une lampe large spectre.

La deuxième technique de report testée est le collage moléculaire (communément appelé "wafer bonding"). Après nettoyage, polissage et hydrophilisation de la surface active du bloc support

et de la face arrière de la pièce reportée, le collage moléculaire entre ces deux pièces est réalisé dans un mini-bonder. Lors de cette étape, des liaisons hydrogène, de faible énergie, sont formées entre les deux surfaces en contact. L'étape suivante consiste à évacuer l'eau résiduelle entre les deux surfaces et à former des liaisons covalentes Si-O-Si entre les deux pièces. Cette étape est réalisée en recuisant le moule à 200 °C pendant 2 heures.

Les procédés de collage et de report par adhésion moléculaire étant déjà largement maîtrisés [117], notre démarche apparaît comme étant simple et attractive, par comparaison avec le développement de la gravure directe de moules épais.

Cette étape de report de moule est caractérisée en mesurant la planéité de la surface active du moule complet. Pour cela, la planéité de la surface active d'un bloc support est d'abord mesurée, puis comparée à la planéité de la surface active des moules complets obtenus selon les deux techniques de report. La planéité est mesurée avec un interféromètre de Fizeau. Cet interféromètre mesure la planéité d'un échantillon transparent et le compare à une référence parfaitement plane (dont la planéité est inférieure à quelques nanomètres). Un laser monochromatique fonctionnant à 633 nm de longueur d'onde est dirigé vers l'échantillon et une caméra détecte les ondes réfléchies à la surface. Les ondes réfléchies sur la face arrière de l'échantillon sont éliminées en utilisant un matériau absorbant. En pratique, lorsque la surface n'est pas parfaitement plane, les chemins optiques ne sont pas identiques sur toute la surface du moule, ce qui crée des franges d'interférences qui sont observées au niveau de la caméra. Le nombre, la largeur et la localisation de ces franges nous renseignent de manière très précise sur la topographie du moule. La Figure A.2 présente des interférogrammes typiques obtenus avec les différents procédés de fabrication : (a) bloc support, (b) moule collé et (c) moule assemblé par collage moléculaire.



(a) Bloc support (b) Moule complet collé (c) Moule complet assemblé par collage moléculaire

FIG. A.2 – *Interférogrammes représentant la planéité d'un bloc support (a), d'un moule collé (b) et d'un moule assemblé par collage moléculaire (c).*

L'interférogramme Figure A.2 (a) montre que sur les blocs supports, une seule frange d'interférence peut être comptée, ce qui confère à cette surface une planéité inférieure à 300 nm. Après collage avec la colle UV (Figure A.2 (b)), la planéité de la surface active est nettement dégradée, atteignant des valeurs proches de 5 μm ; alors qu'après collage moléculaire, la planéité est légèrement dégradée, mais reste dans une gamme proche de 450 nm. L'assemblage à la colle induit donc des contraintes dans la fine pièce reportée qui se traduisent par une forte déformation en Z ; alors que les moules collés par collage moléculaire induisent peu de déformations et permettent de la sorte de ne pas déteriorer la planéité du moule complet.

La solution de collage moléculaire est donc la solution adoptée à l'heure actuelle puisqu'elle permet d'imprimer ces moules dans une résine suffisamment fine. Cependant, ce procédé d'assemblage présente quelques inconvénients :

- La planéité du moule assemblé par collage moléculaire est de l'ordre de 450 nm. Or, l'influence de la planéité du moule sur la qualité du pressage n'est pas encore complètement déterminé. Il se peut donc qu'elle soit insuffisante.
- La force d'adhésion moléculaire entre les deux pièces dépend fortement des états de surface (rugosité, défectivité,...), de la propreté de l'environnement expérimental (absence de poussière piégée à l'interface de la soudure) et surtout des paramètres de recuit post-collage. Nous n'avons pas eu l'opportunité d'optimiser ces paramètres et la procédure appliquée ne garantit pas complètement la bonne tenue des blocs assemblés. Quelques fractures ou décollages intempestifs ont été rencontrés épisodiquement, qui sont probablement dus aux contraintes présentes dans le substrat fin.

Dans ce contexte, il est important de pouvoir travailler en étroite collaboration avec des fabricants de masques pour développer des filières bien spécifiques répondant aux contraintes intrinsèques à la technologie UV-NIL. Le marché n'étant pas encore délimité, quelques instituts (IMS, LTM-CNRS) cherchent à fabriquer ce type de moules.

Annexe B

La fabrication des moules par la filière alternative

Une filière alternative a été étudiée parallèlement à la filière "chrome sur silice". Cette filière consiste à déposer sur la silice un matériau (X) dans lequel les motifs seront gravés. Dans ces conditions, le matériau X doit être suffisamment transparent à 365 nm et l'épaisseur déposée doit correspondre à la hauteur des motifs désirés. Ce procédé est décrit Figure B.1. Une fois la résine déposée sur le matériau X, les motifs sont obtenus par nanoimpression thermique afin de réduire les coûts de fabrication et notamment le temps d'exposition en lithographie électronique. L'épaisseur de résine résiduelle est éliminée par gravure sèche puis les motifs sont transférés dans le matériau sous-jascent.

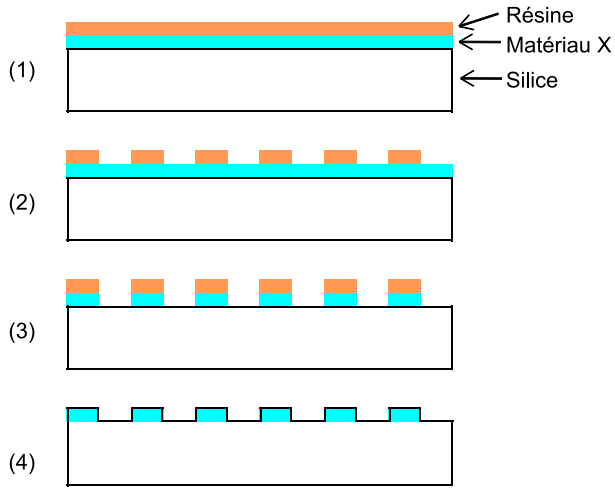


FIG. B.1 – *Procédé alternatif de fabrication de moule : (1) dépôt d'un matériau (X) suffisamment transparent à 365 nm et d'une résine ; (2) lithographie ; (3) transfert des motifs dans le matériau déposé et (4) retrait de la résine.*

Les avantages de cette technique sont variés :

- Cette filière alternative pourrait, une fois optimisée, réduire le coût et le temps de fabrication des moules car la lithographie électronique serait remplacée par la nanoimpression thermique.
- De plus, ce procédé de fabrication permettrait de résoudre les problèmes de micro-loading et de micro-trenching si le matériau déposé est adéquat, c'est à dire avec une bonne sélectivité. En effet, si pour une chimie donnée la vitesse de gravure du matériau X est très supérieure à celle de la silice, le substrat se comporte comme une couche d'arrêt, tout comme le fait l'ITO dans le procédé décrit au paragraphe I.2 du chapitre 2.
- Enfin, si le matériau X est convenablement choisi, la couche anti-adhésive adhère sur le matériau X sélectionné aussi bien que sur la silice, ce qui permet de rémédier au problème de la filière ITO.

Le matériau X doit aussi être suffisamment transparent à 365 nm pour avoir une efficacité maximale lors de l'insolation en nanoimpression. Le matériau choisi doit donc répondre à tous ces critères simultanément. Pour valider le concept de ce procédé, nous nous sommes contentés d'utiliser un moule maître peu résolvant et nous nous sommes concentrés sur le choix du matériau X et à l'étude de son comportement à la gravure.

Nous allons détailler ici le choix du matériau, l'étape de lithographie par nanoimpression thermique, ainsi que la gravure des différents matériaux sélectionnés.

Afin de sélectionner le matériau le plus approprié dans lequel les motifs seront gravés, les coefficients de transmission de plusieurs matériaux ont été mesurés avec un spectromètre sur une gamme de longueurs d'onde de 300 à 600 nm par pas de 5 nm (la gamme spectrale de lampe utilisée en nanoimpression étant 365-435 nm). Les différents matériaux sélectionnés sont déposés par PECVD sur des substrats de silice fondue identiques à ceux utilisés précédemment (cf. paragraphe II.1 du chapitre 2). L'épaisseur du matériau déposé est de 60 nm, et correspond à la profondeur finale désirée des motifs du moule. Trois matériaux ont été sélectionnés : le silicium (Si), le nitrure de silicium (SiN) et le nitrure de titane (TiN). Les spectres de transmission de ces trois matériaux ainsi que celui du substrat vierge sont présentés Figure B.2.

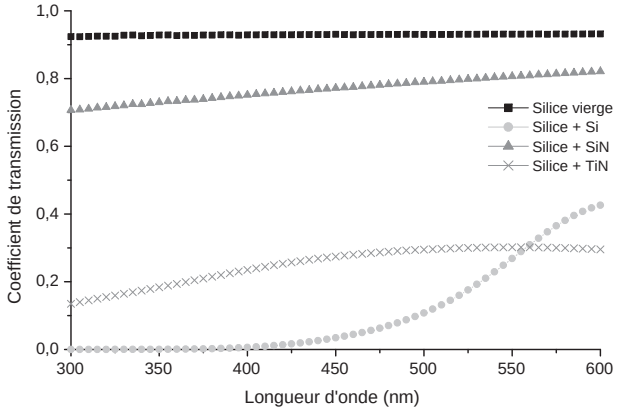
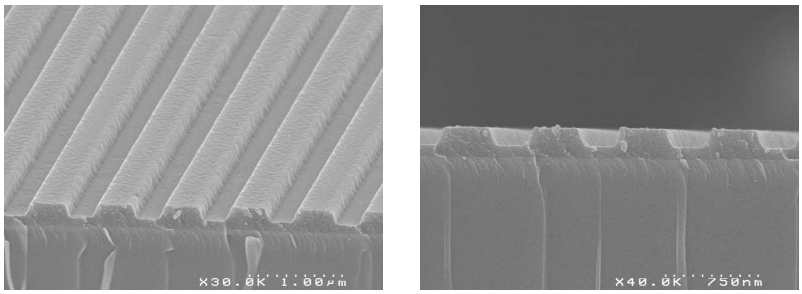


FIG. B.2 – *Spectres de transmission du substrat de silice vierge et des films de 60 nm de Si, SiN et TiN déposés par PECVD.*

Comme nous l'avons vu précédemment, les substrats de silice fondue présentent un coefficient de transmission élevé. Par contre, une fois les couches de 60 nm déposées, ces coefficients de transmission diminuent fortement. L'échantillon SiN/silice présente un taux de transmission encore élevé, proche de 0,7, dans la gamme de longueurs d'onde de 365-435 nm. L'empilement TiN/silice est encore plus absorbant et l'empilement Si/silice est quasiment totalement absorbant (les coefficients de transmission sont respectivement 0,3 et 0,01 entre 365 et 435 nm). Au vu de ces résultats, le SiN a été le matériau sélectionné pour la suite du développement du procédé. Mais malgré son faible taux de transmission, le Si a aussi été retenu comme candidat possible grâce à sa très bonne sélectivité de gravure avec la silice.

Par souci d'efficacité, nous avons opté pour la nanoimpression thermique au détriment de la lithographie électronique pour valider le concept de cette filière. Des motifs ont donc été imprimés sur les substrats de Si/silice et SiN/silice par nanoimpression thermique avec la presse EVG ® 520HE de EVG [118].

Le moule utilisé est un moule en silicium présentant des réseaux de lignes de 300 nm espacées de 400 nm, de 150 nm de profondeur. Il a été répliqué dans 210 nm de résine NEB22, préalablement déposée sur nos substrats. La NEB22 est une résine thermoplastique, qui doit être chauffée à une température supérieure à sa température de transition vitreuse pour devenir moins visqueuse. Des conditions standard de pressage ont été utilisées : une température de 130 °C (T_g + 50 °C), une force de 40 kN, et un temps de pressage de 300 secondes [119]. Les photos MEB de la Figure B.3 montrent des lignes de 400 nm espacées de 300 nm imprimées dans la résine sur un substrat Si/silice.



(a) Vue de dessus (b) Vue en coupe

FIG. B.3 – *Photos MEB de lignes de 400 nm espacées de 300 nm imprimées dans la résine sur un substrat Si/silice (les stries verticales sont dues au clivage).*

La première étape dans le transfert des motifs après nanoimpression thermique est le retrait de la couche de résine résiduelle (environ 70 nm dans notre cas, où cette épaisseur n'a pas été minimisée). Cette étape est réalisée par une gravure plasma dans la LAM Research Corporation 9400C, dont les conditions de gravure ont déjà été optimisées sur des substrats de silicium. Les conditions de gravure sont reportées Tableau B.1. La vitesse de gravure a été déterminée sur nos substrats à 2,9 nm/s.

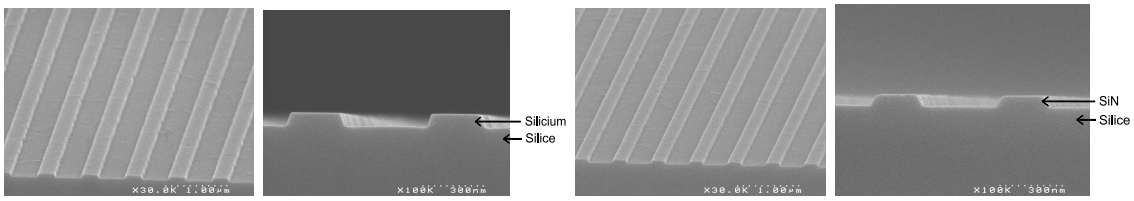
Une fois la résine résiduelle retirée, les motifs sont transférés dans le silicium et dans le SiN par gravure plasma dans le même réacteur. Les conditions de gravure de ces matériaux sont aussi reportées Tableau B.1.

Paramètres de gravure	Gaz : flux (sccm)	Pression (mTorr)	Puissance source (W)	Puissance de polarisation (W)
Gravure résine résiduelle	O_2 : 15 - HBr : 40	5	250	60
Gravure Si	Cl_2 : 40 - O_2 : 3 - HBr : 120	5	200	120
Gravure SiN	CF_4 : 30 - Ar : 75 - C_4F_8 : 30	5	250	70

TAB. B.1 – *Paramètres de gravure utilisés dans les diverses étapes de gravure de la filière alternative.*

Sous ces conditions, la vitesse de gravure du silicium est proche de 1,9 nm/s. Le transfert est ainsi effectué en 32 secondes. Nous prolongeons cette gravure de 5 secondes afin de garantir une ouverture complète du film, ce qui donne un temps de gravure de la couche de silicium de 37 secondes. De la même manière que pour le silicium, la vitesse de gravure du SiN a été mesurée expérimentalement à 1 nm/s. Le SiN présente l'inconvénient d'être gravé avec le même gaz que le substrat, et sa vitesse de gravure est inférieure à celle du substrat dans ces conditions (1 nm/s pour le SiN contre 1,7 nm/s pour la silice). La sélectivité de gravure entre ces deux matériaux n'est donc pas favorable. L'utilisation de ce matériau optiquement favorable est donc soumise à la recherche d'une chimie de gravure plus sélective.

L'étape suivant le transfert des motifs est le retrait de la résine. Cette étape est réalisée par un plasma d'oxygène pur, qui a déjà démontré une très bonne sélectivité avec le silicium et l'oxyde de silicium. La Figure B.4 présente des photos MEB de motifs de moules obtenus selon la filière Si/silice (photos (a) et (b)) et SiN/silice (photos (c) et (d)).



(a) Moule Si/silice (b) Moule Si/silice (c) Moule SiN/silice (d) Moule SiN/silice

FIG. B.4 – *Photos MEB de lignes de 300 nm espacées de 400 nm gravées dans le silicium ((a) et (b)) et dans le nitrure de silicium ((c) et (d)).*

Nous avons démontré ici la faisabilité de la fabrication de moule selon une filière alternative : les motifs lithographiés sont transférés dans un film d'un matériau, spécialement choisi pour ses qualités de transparence et de sélectivité de gravure. Il est évident que des optimisations sont encore nécessaires comme par exemple l'obtention de motifs plus résolus par nanoimpression thermique, l'optimisation de l'étape de gravure, l'évaluation de l'adhésion du matériau déposé, ou l'augmentation du coefficient de transmission du moule global. Mais ce procédé a l'avantage d'être rapide et de pouvoir potentiellement résoudre les problèmes de micro-loading obtenus via l'utilisation d'un procédé sans couche d'arrêt. Dans le cadre de cette thèse, il n'a pas été utilisé pour les expériences de nanoimpression, la filière "chrome" présentant de meilleurs résultats. Cependant, dans le futur, cette filière pourra être un bon concurrent à la filière ITO, notamment en ce qui concerne la couche anti-adhésive.

Annexe C

Modèle préliminaire d'écoulement de pressage axisymétrique

La géométrie considérée est un plot circulaire, représentée sur le schéma de la Figure C.1.

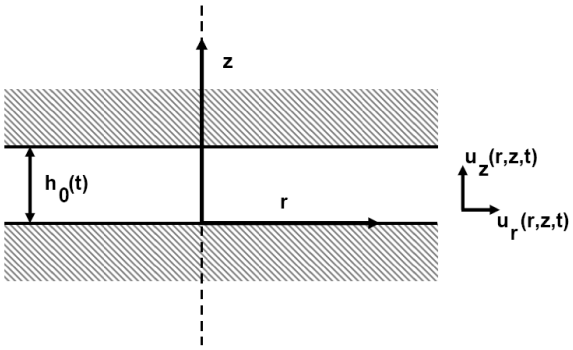


FIG. C.1 – *Géométrie du modèle axisymétrique considéré.*

I Modèle rhéologique

I.1 Mise en place géométrique

A la géométrie considérée, plusieurs hypothèses sont émises :

- Le système est axisymétrique (H1)
- Le liquide est incompressible (H2)
- L'écoulement est laminaire (lubrification) (H3)
- Les plans de pressage sont parallèles, il n'y a donc pas de déflexion de la plaque ($\partial_r h = 0$) (H4)

Dans un premier temps, nous noterons $h_0(t)$ la valeur moyenne de $h(r,t)$.

Ces hypothèses nous permettent d'écrire les trois équations suivantes :

$$\frac{1}{r}\ \frac{\partial\ r\ u_r}{\partial\ r}\ +\ \frac{\partial\ u_z}{\partial\ z}\ =\ 0 \tag{C.1}$$

$$\frac{\partial\ p}{\partial\ r}\ =\ \frac{\partial\ \tau_{rz}}{\partial\ z} \tag{C.2}$$

$$\vec{u} = [\ u_r(r,z,t)\ ,\ u_z(z,t)\ ]\ \ et\ p\ =\ p(r,t) \tag{C.3}$$

Où u est le champ de vitesse, et p sont les forces de pression.

L'équation C.1 traduit la loi de conservation de volume (hypothèse 2) : une cellule élémentaire se déforme sans changer de volume. Par exemple, l'allongement radial est compensé par la compression verticale.

L'équation C.2 traduit la loi de conservation de quantité de mouvement (hypothèse 3). Cette loi s'écrit par $\sum F = m \cdot \vec{a}$. Comme le nombre de Reynolds est très faible, $\sum F = 0$. D'autre part l'équilibre des forces traduit l'égalité entre le gradient des forces de pression (p) et la dissipation visqueuse (τ).

Dans l'équation C.3, le champ de vitesse est simplifié par les dépendances spatiales (H1 + H3).

L'intégration de l'équation C.1 sur le rayon r en utilisant l'équation C.3.2, nous donne l'équation C.4 :

$$u_r(r,z,t)\ =\ r\ \cdot\ g(z,t) \tag{C.4}$$

Dans cette équation, *g(z,t)* est une fonction inconnue. Cette équation montre que le profil de vitesse horizontale est invariant en r, à un facteur r près. De plus, l'équation C.3.2 montre que le profil de vitesse verticale est invariant en r.

En faisant l'hypothèse supplémentaire (H5) que le fluide a un comportement newtonien simple, qui se traduit par $\tau_{rz}\ =\ \eta \cdot \frac{\partial\ u_r}{\partial\ z}$, l'équation C.2 devient l'équation C.5 :

$$\frac{\partial\ p}{\partial\ r}\ =\ \eta\ \frac{\partial^2\ u_r}{\partial\ z} \tag{C.5}$$

En utilisant l'équation C.4 dans l'équation C.5 et en procédant à une double intégration de l'équation C.5 en z puis à une intégration en r, nous obtenons l'équation C.6 :

$$\Delta\ p(r,t)\ =\ \frac{2\eta}{3}\ \cdot\ \frac{r^2}{z^2}\ \cdot\ (g(z,t)\ -\ g'(0)\ \cdot\ z\ -\ g(0)) \tag{C.6}$$

Dans l'équation C.6, $\Delta\ p$ est le champ de pression par rapport à une référence inconnue en r=0. La constante d'intégration sur r est prise en compte dans le $\Delta\ p$ et les deux constantes d'intégration sur z sont prises en compte sur *g(0)* et *ǵ(0)*.

En faisant l'hypothèse (H6) qu'il y a adhérence aux parois supérieures et inférieures (u_r=0 aux parois supérieures (en z=*h(t)*) et inférieures (en z=0)), l'équation C.6 devient :

$$\Delta\ p(r,t)\ =\ \frac{2\eta}{3}\ \cdot\ r^2\ \cdot\ \frac{g(z,t)}{z\ \cdot\ (z\ -\ h_0)} \tag{C.7}$$

En faisant valoir la loi de conservation du volume (H2) sur un cylindre de rayon r et de hauteur $h(t)$, nous obtenons :

$debit \ = \ - \ \frac{dh_0}{dt} \ \cdot \ \pi \ \cdot \ r^2 \ = \ 2\pi \ \cdot \ r \ \cdot \ \int_0^{h_0} u_r(r,z)dz$

A un instant t, sur le cylindre défini précédemment, le champ de vitesse entrant est celui de la paroi supérieure (en faisant valoir l'imperméabilité de la paroi). Nous savons que le champ de vitesse sortant est celui sur la surface du cylindre et qu'il a la forme définie par l'équation C.5 et les conditions aux limites précédentes. Cette équation fixe la forme de g(z,t). Nous pouvons en déduire l'équation C.8 :

$$\Delta \ p(r,t) \ = \ -2\eta \ \cdot \ \frac{r^2}{h_0^3} \ \cdot \ (-d_t h_0) \tag{C.8}$$

Ainsi, le champ de pression a normalement une distribution parabolique radiale par rapport au centre du motif pressé. De plus, le champ est décroissant lorsque la variable r augmente.

I.2 Prise en compte des conditions expérimentales

Nous faisons l'hypothèse suivante (H7) : étant donné la raideur de la membrane, les variations $h(t)$ (i.e. déflexion maximale de la membrane) n'engendrent pas de valeur significative de contraintes moyennes. Ainsi, l'effort moyen sur chaque motif ne change pas au cours du temps. D'où l'équation C.9 où F est l'effort global sur le cylindre :

$$F \ = \ 2 \ \pi \ \int_0^R \Delta \ p(r,t) \ \cdot \ rdr \ = \ cst \Rightarrow \partial_t F = 0 \tag{C.9}$$

Expérimentalement, nous presserons des carrés de côté c. Pour une question de cohérence en terme d'équilibre des contraintes, nous définissons R comme étant le rayon du disque de même surface que le carré de côté c pressé. Ainsi, R=c/$\sqrt{\pi}$.

Des équations C.8 et C.9 et de l'hypothèse H5, nous déduisons l'équation C.10 :

$$\frac{1}{h_0^3} \ \cdot \ \partial_t h_0 \ = \ - \ \frac{F}{\pi \ \cdot \ \eta \ \cdot \ R^4} \tag{C.10}$$

Par intégration par rapport au temps, l'équation C.10 devient C.11 :

$$\boxed{h_0(t) \ = \ \frac{h_i}{\sqrt{1+\frac{t}{\tau}}} \qquad avec \ \frac{1}{\tau} \ = \ \frac{h_i^2}{\eta \ R^2} \ \cdot \ \frac{F}{2\pi \ R^2}} \tag{C.11}$$

Il paraît évident au vu des résultats expérimentaux que le fait de considérer au premier ordre que l'épaisseur de résine n'est pas fonction de la coordonnée radiale est faux. Nous pouvons dans un premier temps considérer que les variations de h n'influent pas ou peu l'écoulement mais permettent une déflexion du substrat de silicium. La pente de la déflexion étant de l'ordre de 10^{-5}, le fait de la considérer nulle est acceptable en première approximation.

II Modèle mécanique du comportement du substrat

Nous considérons que le substrat se comporte comme une plaque épaisse (comportement de Kirsshoff-Love) (H8). Le champ de déplacement ξ dans le substrat (z=0 sur la fibre moyenne) peut s'écrire :

$\vec{\xi} = \begin{bmatrix} -z \cdot \partial_r h \\ 0 \\ h \end{bmatrix}$, et donc le gradient de déplacement $\nabla\vec{\xi}$ peut s'écrire sous la forme :

$$\nabla\vec{\xi} = \begin{bmatrix} -z \cdot \partial_r^2 h & 0 & -\partial_r h \\ 0 & 0 & 0 \\ -\partial_r h & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{C.12}$$

Ainsi, nous obtenons le tenseur des déformations : $\underline{\underline{\epsilon}} = \frac{1}{2}(\underline{\underline{grad}}(\vec{\xi}) + {}^t\underline{\underline{grad}}(\vec{\xi}))$

En utilisant l'hypothèse (H9) d'élasticité linéaire [120], il en résulte l'équation C.13, où θ et μ sont les coefficients de Lamé :

$$\underline{\underline{\sigma}} = 2\mu\underline{\underline{\epsilon}} + \theta \cdot tr(\underline{\underline{\epsilon}}) \cdot \underline{\underline{\mathrm{id}}} \tag{C.13}$$

Nous nous intéressons à la composante normale au contact avec la résine, i.e. lorsque nous atteignons l'ordonnée *e/2* (*e* état l'épaisseur du substrat) : $\sigma_{zz}(z, z = e/2) \equiv \sigma(r)$

avec $\theta = \frac{E \cdot \nu}{(1+\nu)\cdot(1-2\nu)}$ et $\theta Silicium = 6.92 \times 10^{10}$ Pa

Les équations C.12 et C.13 nous mènent à :

$$\sigma(r) = \theta \cdot e/2 \cdot \partial_r^2 h \tag{C.14}$$

III Interaction substrat/résine

La contrainte de la plaque sur la résine est équivalente à un champ de pression dans la résine. L'hypothèse de h indépendant de r utilisée pour le modèle visqueux est donc relaxé pour le modèle mécanique. Toutefois, nous allons considérer que le comportement de la résine est dirigé par l'épaisseur moyenne de la résine h_0.

Les équations C.8 et C.13 nous permettent alors d'écrire l'équation C.15 (développement limité en considérant des petites variations autour de h_0) :

$$\boxed{\Delta\, h_0 \approx \frac{4\,\eta}{\theta\, e} \cdot \frac{\partial\, h_0}{\partial\, t} \cdot \frac{r^4}{h_0^3} = \frac{2\,\eta}{\theta\, e} \cdot \frac{r^4}{\tau\, h_i^2}} \tag{C.15}$$

Les variations d'épaisseur sont liées à la déflexion et donc liées aux propriétés de la résine (η), du substrat de silicium (θ), à l'épaisseur moyenne de la résine (h_0) et à l'épaisseur du substrat (e).

Bibliographie

[1] J. Kilby. *Invention of the integrated circuit.* IEEE Transactions on electron devices, **23(7)** : p. 648, 1976.

[2] J. Bardeen and W. Brattain. *Three-electrode circuit element utilizing semiconductive materials.* U. S. Patent, **2525035**, 1948.

[3] http ://www.intel.com/technology/mooreslaw/index.htm.

[4] G. Moore. *Cramming more components onto integrated circuits.* Electronics, **38(8)**, 1965.

[5] G. Moore. *Progress in digital integrated electronics.* Electron Devices Meeting, **21** : p. 11, 1975.

[6] http ://public.itrs.net.

[7] H. Levinson. *Principle of lithography.* SPIE Optical Engineeging Press, 2001.

[8] M. Rothschild. *Projection optical lithography.* Materials Today, **8(2)** : p. 18, 2005.

[9] B. Lin. *Optical lithography - present and future challenges.* C. R. Physique, **7** : p. 858, 2006.

[10] A.-L. Charley. Thèse de doctorat : *Conception, montage et caractérisation d'un interféromètre achromatique pour l'étude de la lithographie a immersion a 193 nm.* INP Grenoble, France, 2006.

[11] M .Switkes, R. Kunz, R. Sinta, and M. Rothschild. *Immersion liquids for lithography in the deep ultraviolet.* Proc. SPIE, **5040** : p. 690, 2003.

[12] S.-M. Kim, S.-Y. Koo, and C.-M. Lim. *Double patterning lithography for DRAM.* Solid State Technol., 2007.

[13] C.-M. Lim, S.-M. Kim, Y.-S. Hwang J.-S. Choi, K.-D. Ban, S.-Y. Cho, J.-K. Jung, E.-K. Kang, H.-Y. Lim, H.-S. Kim, and S.-C. Moon. *Positive and negative tone double patterning lithography for 50 nm flash memory.* Proc. SPIE, **6154** : p. 615410, 2006.

[14] A .Vanleenhove and D. Van Steenwinckel. *A litho-only approach to doubble patterning.* Proc. SPIE, **6520** : p. 65302F, 2007.

[15] C. Gwyn, R. Stulen, D. Sweeney, and D. Attwood. *Extreme ultraviolet lithography.* J. Vac. Sci. Technol. B, **16(6)** : p. 3142, 1998.

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

[17] V. Farys. Thèse de doctorat : *Influence des défauts enterrés dans les masques pour la lithographie extrême ultra-violet.* Université Joseph Fourier Grenoble , France, 2006.

[18] L. Pain, S. Tedesco, and C. Constancias. *Direct write lithography : the global solution for R&D and manufacturing.* C. R. Physique, **7** : p. 910, 2006.

[19] T. Chang, M. Mankos, K. Lee, and L. Muray. *Multiple electron-beam lithography.* Microelectron. Eng., **57–58** : p. 117, 2001.

[20] L. Guo. *Recent progress in nanoimprint technology and its applications.* J. of Phys. D : Applied Physics, **37** : p. 123–141, 2004.

[21] S. Chou, P. Krauss, and P. Renstrom. *Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers.* Appl. Phys. Lett., **67(21)** : p. 3114, 1995.

[22] S. Chou, P. Krauss, W. Zhand, L. Guo, and L. Zhuang. *Sub-10 nm imprint lithography and applications.* J. Vac. Sci. Technol. B, **15(6)** : p. 2897, 1997.

[23] J. Haisma, M. Verheijen, K. van den Heuvel, and J. van den Berg. *Mold-assisted nanolithography : a process for reliable pattern fabrication.* J. Vac. Sci. Technol. B, **14(6)** : p. 4124, 1996.

[24] M. Colburn, S. Johnson, M. Stewert, S. Damle, T. Bailey, B. Choi, M. Wedlake, T. Michaelson, S.V. Sreenivasan, J. Ekerdt, and C.G. Willson. *Step and Flash Imprint Lithography : A new approach to high-resoluion patterning.* Proc.SPIE, **3676** : p. 379, 1999.

[25] H. Lee and G.-Y. Jung. *Full wafer scale near zero residual nano-imprinting lithography using UV curable monomer solution.* Microelctron. Eng., **77** : p. 42–47, 2004.

[26] Y. Hirai. *Polymer science in nanoimprint lithography.* J. Photopolym. Sci. Technol., **18(4)** : p. 551–558, 2005.

[27] N. Sakai, J. Taniguchi, K. Kawaguchi, M. Ohtaguchi, and T. Hirasawa. *Investigation of application availability of UV-NIL vy using several types of photo-curable resin.* J. Photopolym. Sci. Technol., **18(4)** : p. 531–526, 2005.

[28] J. Jeong, Y. Sim, H. Sohn, and E. Lee. *Step and repeat UV-nanoimprint lithography using a large area stamp.* Proc. SPIE, **5751** : p. 227–235, 2005.

[29] M. Bender, A. Fuchs, U. Plachetka, and H. Kurz. *Status and prospects of UV-nanoimprint technology.* Microelectron. Eng., **83** : p. 827–830, 2006.

[30] M. Levenson, N. Visnawathan, and R. Simpson. *Improving resolution in photolithography with a phase shift mask.* IEEE Trans. Electron Devices, **29** : p. 1828, 1982.

[31] J. Choi, K. Nordquist, A. Cherala, L. Casoose, K. Gehoski, W. Dauksher, S.V. Sreenivasan, and D. Resnick. *Distortion and overlay performances of UV step and flash imprint lithography.* Microelectron. Eng., **78-79** : p. 633, 2005.

[32] C. Martin, R. Engelstad, E. Lovell, D. Resnick, and E. Weisbrod. *Prediction of fabrication distortions in step and flash imprint lithography templates.* J. Vac. Sci. Technol. B, **20(6)** : p. 2891, 2002.

[33] H. Hess, D. Pettibone, D. Adler, K. Bertsche, K. Nordquist, D. Mancini, W. Dauksher, and D. Resnick. *Inspection of templates for imprint lithography.* J. Vac. Sci. Technol. B, **22(6)** : p. 3300, 2004.

[34] L. Myron, L. Gershtein, G. Gottlied, B. Burkhardt, A. Griffiths, D. Mellenthin, K. Rentzsch, S. MacDonald, and G. Hughes. *Advanced mask metrology enabling characterization of imprint lithography templates.* Proc. SPIE, **5752** : p. 384, 2005.

[35] D. Resnick, L. Myron, E. Thompson, T. Hasebe, T. Tokumoto, C. Yan, M. Yamamoto, H. Wakamori, M. Inoue, E. Ainley, K. Nordquist, and W. Dauksher. *Direct die-to-database electron beam inspection of fused silica imprint templates.* J. Vac. Sci. Technol. B, **24(6)** : p. 2979, 2006.

[36] W. Dauksher, K. Nordquist, N. Le, K. Gehoski, D. Mancini, D. Resnick, L. Casoose, R. Bozak, R. White, J. Csuy, and D. Lee. *Repair of step and flash imprint lithography templates.* J. Vac. Sci. Technol. B, **22(6)** : p. 3306, 2004.

[37] S. Garidel, M. Zelsmann, P. Voisin, N. Rochat, and P. Michallon. *Structure and stability characterization of anti-adhesion self-assembled monolayers formed by vapour deposition for NIL use.* Proc. SPIE, **En cours de publication**, 2007.

[38] F. Houle, E. Guyer, D. Miller, R. Dauskardt, E. Rice, and J. Hamilton. *Adhesion between template materials and UV-cured nanoimprint resits.* Proc. of SPIE, **6153** : 61531B, 2006.

[39] M. Bender, M. Otto, B. Hadam, B. Spangenberg, and H. Kurz. *Multiple imprinting in UV-based nanoimprint lithography : related material issues.* Microelectron. Eng., **61–62** : p. 407, 2002.

[40] N. Chaix, C. Gourgon, S. Landis, C. Perret, M. Fink, F. Reuther, and D. Mecerreyes. *Influence of the molecular weight and imprint conditions on the formation of capillary bridges in nanoimprint lithography.* Nanotechnology, **17** : p. 4082, 2006.

[41] S. Landis, N. Chaix, D. Hermelin, T. Leveder, and C. Gourgon. *Investigatioon of capillary bridges growth in NIL process.* Microelectron. Eng., **84** : p. 940, 2007.

[42] F. Hua, Y. Sun, A. Gaur, M. Meitl, L. Bilhaut, L. Rotkina, J. Wang, P. Geil, M. Shim, J. Rogers, and A. Shim. *Polymer imprint lithography with molecular-scale resolution.* Nano Lett., **4(12)** : p. 2467, 2004.

[43] T. Komizo, T. Ohshima, K. Chiba, Y. Kikuchi, M. Otaki, Y. Okuda, S. Nemoto, Y. Kojima, T. Yoshii, and T. Konoshi. *Evaluation of quartz dry atching profile for the PSM lithography performance.* Proc. SPIE, **5853** : p. 223, 2005.

[44] C. Constantine, D. Johnson, R. Westerman, T. Coleman, and T. Faure. *Plasma etching of Cr photomasks : parametric comparison of plasma sources and process conditions.* Proc. SPIE, **3096** : p. 11, 1997.

[45] C. Constantine, R. Westerman, and J. Plumhoff. *Plasma etch of binary Cr masks : CD uniformity study of photomasks utilizing varying Cr loads.* Proc. SPIE, **3873** : p. 93, 1999.

[46] M. Buie, B. Stoehr, and Y.-C. Huang. *Chrome etch for < 0.13 μm advanced reticle production.* Proc. SPIE, **4562** : p. 633, 2002.

[47] E. Thompson, P. Rhyins, R. Voisin, S.V. Sreenivasan, and P. Martin. *Fabrication of step and flash imprint lithography templates using commercial mask processes.* Proc.SPIE, **5037** : p. 1019, 2003.

[48] K. Smith, J. Wasson, P. Mangat, W. Dauksher, and D. Resnick. *Cr absrober etch process for extreme untraviolet lithography mask fabrication.* J. Vac. Sci. Technol. B, **19(6)** : p. 2906, 2001.

[49] D. Resnick, T. Bailey, D. Mancini, K. Nordquist, W. Dauksher, E. Ainley, A. Talin, K. Gehoski, J. Baker, B. Choi, S. Johnson, M. Colburn, M. Meissl, S.V. Sreenivasan, J.Ekerdt, and C.G. Willson. *New methods for fabricating step and flash imprint lithography templates.* Proc.SPIE, **4608** : p. 176, 2002.

[50] W. Dauksher, D. Mancini, K. Nordquist, D. Resnick, D. Standfast, D. Convey, and Y. Wei. *Step and flash imprint lithography templates characterization, from an etch perspective.* J. Vac. Sci. Technol. B, **21(6)** : p. 2771, 2003.

[51] D. Resnick, W. Dauksher, D. Mancini, K. Nordquist, E. Ainley, K. Gehoski, J. Baker, T. Bailey, B. Choi, S. Johnson, S.V. Sreenivasan, J.Ekerdt, and C.G. Willson. *High resolution templates for step and flash imprint lithography.* J. Microlith., Microfab., Micorsyst., **1(3)** : p. 284, 2002.

[52] D. Resnick, D. Mancini, K. Nordquist, W. Dauksher, I. McMackin, P. Schumaker, E. Thompson, and S.V. Sreenivasan. *Initial study of the fabrication of step and flash*

imprint lithography templates for the printing of contact holes. J. Microlith., Microfab., Micorsyst., **3(2)** : p. 316, 2004.

[53] W. Dauksher, K. Nordquist, D. Mancini, D. Resnick, J. Baker, A. Hooper, A. Talin, T. Bailey, A. Lemonds, S.V. Sreenivasan, J.Ekerdt, and C.G. Willson. *Characterization of and imprint results using indium tin oxide-based step and flash imprint lithography templates.* J. Vac. Sci. Technol. B, **20(6)** : p. 2857, 2002.

[54] W. Dauksher, N. Le, E. Ainley, K. Nordquist, K. Gehoski, S. Young, J. Baker, D. Convey, and P. Mangat. *Nano-imprint lithography : templates, imprinting and wafer pattern transfer.* Microelectron. Eng., **83** : p. 929, 2006.

[55] S. Johnson, D. Resnick, D. Mancini, K. Nordquist, W. Dauksher, K. Gehoski, J. Baker, L. Dues, A. Hooper, T. Bailey, S.V. Sreenivasan, J.Ekerdt, and C.G. Willson. *Fabrication of multi-tiered structures on step and flash imprint lithography templates.* Microelectron. Eng., **67-68** : p. 221, 2003.

[56] D. Resnick, D. Mancini, W. Dauksher, K. Nordquist, T. Bailey, S. Johnson, S.V. Sreenivasan, J.Ekerdt, and C.G. Willson. *Improved step and flash imprint lithography templates for nanofabrication.* Microelectron. Eng., **69** : p. 412, 2003.

[57] K. Nordquist, E. Ainley, D. Mancini, W. Dauksher, K. Gehoski, J. Baker, D. Resnick, Z. Masnyj, and P. Mangat. *Image placement issues for ITO-based step and flash imprint lithography templates.* J. Vac. Sci. Technol. B, **22(2)** : p. 695, 2004.

[58] K. Gehoski, D. Resnick, W. Dauksher, K. Nordquist, E. Ainley, M. McCord, M. Raphaelian, and H. Hess. *Indium tin oxide template development for step and flash imprint lithography.* Proc. SPIE, **5751** : p. 986, 2005.

[59] D. Mancini, K. Gehoski, E. Ainley, K. Nordquist, D. Resnick, T. Bailey, S.V. Sreenivasan, J.Ekerdt, and C.G. Willson. *Hydrogen silsesquioxane for direct electron-beam patterning of step and flash imprint lithography templates.* J. Vac. Sci. Technol. B, **20(6)** : p. 2896, 2002.

[60] D. Eon. Thèse de doctorat : *Gravure et traitement par plasma de matériaux organosiliciés SiOC(H) pour des applications en lithographie avancée et comme isolant d'interconnexion en microélectronique.* Université de Nantes, France, 2004.

[61] H. Namatsu, T. Yamaguchi, M. Nagase, K. Yamazaki, and K. Kurihara. *Nano-patterning of a hydrogen silsesquioxane resist with reduced linewidth fluctuations.* Microelectron. Eng., **41/42** : p. 331, 1998.

[62] B. Maile, W. Henschel, H. Kurz, and B. Rienks. *Sub-10nm linewidth and overlay performance achieved with a fine-tuned EBPG-5000 TFE Electron Beam Lithography system.* Jpn. J. Appl. Phys., **39** : p. 6836, 2000.

[63] K. Lister, S. Thoms, D. Macintyre, C. Wilkinson, J. Weaver, and B. Casey. *Direct imprint of sub-10nm features into metal using diamond and SiC stamps.* J. Vac. Sci. Technol. B, **22(6)** : p. 3257, 2004.

[64] L. Mollard, G. Cunge, S. Tedesco, B. Dal'zotto, and J. Foucher. *HSQ hybrid lithography for 20 nm CMOS devices development.* Microelectron. Eng, **61–62** : p. 755, 2002.

[65] J. Penaud. Thèse de doctorat : *Contributions à la conception et à la réalisation de transistor MOS à grille multiple.* Université des sciences et technologies de Lille, France, 2006.

[66] R. Tiron, C. de Nadaï, C. Constancias, J.-Y. Robic, and J.-P. Gouy. *Fabrication and characterisation of nanoscale programmed defects for EUV lithography.* Microelectron. Eng, **83** : p. 926, 2006.

[67] S. Landis, S. Pauliac, J. Saint-Pol, C. Gourgon, M. Akita, R. Hanawa, and M. Suetsugu. *High-resolution hybrid lithography with negative tone chemically amplified resists.* Jap. J. Appl. Phys., **43(6B)** : p. 3974, 2004.

[68] H. Abe, K. Nishioka, S. Tamura, and A. Nishimoto. *Microfabrication of anti-reflective chrominium mask by gas plasma.* Suppl. Jpn. J. Appl. Phys., **15** : p. 25, 1976.

[69] H. Nakata, K. Nishioka, and H. Abe. *Plasma etching characteristics of chrominium film and its novel etching mode.* J. Vac. Sci. Technol. B, **17(6)** : p. 1351, 1980.

[70] D. Fuard. Thèse de doctorat : *Etude et caractérisation avancées des procédés plasma pour les technologies sub-0.1 μm.* Université d'Orléans, France, 2003.

[71] S. Reddy and R. Bonnecaze. *Simulation of fluid flow in hte step and flash imprint lithography process.* Microelctron. Eng., **82** : p. 60–70, 2005.

[72] E. Kim, J. Ekerdt, and C. Willson. *Importance of evaporation in hte design of materials for step and flash imprint lithography.* J. Vac. Soc. technol. B, **23(4)** : p. 1515–1520, 2005.

[73] A. Abdo, S. Schuetter, G. Nellis, A. Wei, R. Engelstad, and V. Truskett. *Predicting the fluid behavior during the dispensing process for step-and-flash imprint lithography.* J. Vac. Soc. technol. B, **22(6)** : p. 3279–3282, 2004.

[74] C. Decker. *Polymérisation sous rayonnement UV.* Techniques de l'ingénieur - Dossier AM3044, 2000.

[75] P. Combette and I. Ernoult. *Physique des polymères - Tome 1 : Structure, fabrication, emploi.* Hermann Editeurs, 2005.

[76] http ://www.amo.de/nanoimprintresist.0.html.

[77] http ://www.toyogosei.co.jp/eng/business/rd.html.

[78] U. Plachetka, M. Bender, A. Fuchs, B. Vratzov, T. Glinsner, F. Lindner, and H. Kurz. *Wafer scale patterning by soft UV-nanoimprint lithography.* Microelectron. Eng, **73–74** : p. 167, 2004.

[79] B. Vratzov, A. Fuchs, M. Lemme, W. Henschel, and H. Kurz. *Large scale ultraviolet-based nanoimprint lithography.* J. Vac. Sci. Technol. B, **21(6)** : p. 2760, 2003.

[80] F. Bernoux, J.-P. Piel, B. Castellon, C. Defranoux, H.-H. Lecat, P. Boher, and J.-L. Stehlé. *Ellipsométrie - Théorie.* Techniques de l'ingénieur - Dossier R6490, 2003.

[81] M. Dalibart and L. Servant. *Spectroscopie dans l'infrarouge.* Techniques de l'ingénieur - Dossier P2 845, 2000.

[82] K. Nakanishi and P. Solomon. *Infrared absorption spectroscopy 2nd Edition.* Holden-Day, 1977.

[83] K. Wu, T. Bailey, C. Willson, and J. Ekerdt. *Surface hydration and its effect on fluorinated SAM formation in SiO_2 surfaces.* Langmuir, **21** : p. 11795–11801, 2003.

[84] T. Leveder. Thèse de doctorat préparée au cea-leti : *Mesure des propriétés mécaniques de films de polymère ultra minces dans le cadre de la lithographie par nanoimpression.* INP Grenoble, France, Soutenance prévue en 2008.

[85] J. Szymański, A. Patkowski, A. Wilk, P. Garstecki, and R. Holyst. *Diffusion and viscosity in a crowded environment : from nano- to macroscale.* J. Phys. Chem. B, **110(5)** : p. 25593–25597, 2006.

[86] C. Li, T. Koga, C. Li, J. Jiang ans S. Sharma, S. Narayanan, L. Lurio, X. Hu, X. Jiao, S. Sinha, S. Billet, D. Sosnowik, H. Kim, J. Sokolov, and M. Rafailovich. *Viscosity measurements of very thin polymer films.* Marcomolecules, **38** : p. 5144–5151, 2005.

[87] R. Kunz, S. Palmateer, A. Forte, R. Allen, G. Wallraff, R. Di Pietro, and D. Hofer. *Limits to etch resistance for 193 nm single layer resist.* Proc. SPIE, **2724** : p. 365, 1996.

[88] H. Gokan, S. Esho, and Y. Ohnishi. *Dry etch resistance of organic materials.* J. Electrochem. Soc., **130, No.1** : p. 143, 1983.

[89] H. Gokan, Y. Ohnishi, and K. Saigo. *Oxygen ion-beam etch resistance of metal-free organosilicon resist materials.* Microelectron. Eng., **1** : p. 251, 1983.

[90] K. Kurihara, A. Egami, and M. Nakamura. *Study of organic polymer thin-film etching by plasma beam irradiation.* J. Appl. Phys., **98** : p. 084907, 2005.

[91] L. Ling, X. Hua, X. Li, G. Oehrlein, E. Hudson, . Lazzeri, and M. Anderle. *Investigation of surface modifications of 193 and 248 nm photoresist materials during low-pressure plasma etching.* J. Vac. Sci. Technol., **22(6)** : p. 2594, 2004.

[92] I.McMackin, J. Choi, P. Schumaker, V. Nguyen, F. Xu, E. Thompson, D. Babbs, S. Sreenivasan, M. Watts, and N. Schumaker. *Step and repeat UV nanoimprint lithography tools and processes.* Proc. SPIE, **5374** : p. 222, 2004.

[93] E. Kim, N. Stacey, B. Smith, M. Dickey, S. Johnson, J. Trinque, and C. Willson. *Vinyl ethers in ultraviolet curable formultations for step and flash imprint lithography.* J. Vac. Sci. Technol. B, **22(1)** : p. 131, 2004.

[94] S. Murthy, M. Falcon, S. Sreenivasan, and D. Dance. *S-FIL technology : cost of ownership case study.* Proc. SPIE, **5751** : p. 964, 2005.

[95] http ://www.molecularimprints.com/Technology/SFIL-R.html.

[96] D. Clark and A. Dilks. *ESCA applied to polymers. XXIII. RF glow discharge modification of polymer in pure oxygen and helium-oxygen mixtures.* J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **17** : p. 957, 1979.

[97] L. Lianos, D. Parrat, T. Hoc, and T. Duc. *Secondary ion mass spectrometry time of flight and in situ X-ray photoelectrons spectroscopy studies pf polymer surface modifications by a remote exygen plasma treatment.* J. Vac. Sci. Technol. A, **12(4)** : p. 2491, 1994.

[98] L.-S. Shi, L.-Y. Wang, and Y.-N. Wang. *The investigation of argon plasma surface modification to polyethylene : quantitative ATR-FTIR spectroscopic analysis.* European Polymer Journal, **42** : p. 1625, 2006.

[99] R. France and R. Shot. *Effects of energy transfer from an argon plasma on the surface chemistry of poly(styrene), low density poly(ethylene), poly(propylene) and poly(ethylene terephthalate).* J. Chem. Soc., Faraday Trans., **93(17)** : p. 3171, 1997.

[100] E. Pargon, O. Joubert, S. Xu, and T. Lill. *Characterization of resist-trimming processes by quasi in-situ x-rat photoelectron spectroscopy.* J. Vac. Sci. Technol. B, **22(4)** : p. 1869, 2004.

[101] E. Pargon, O. Joubert, T. Chevolleau, G. Cunge, S. Xu, and T. Lill. *Mass spectrometry studies of resist trimming processes in HBr/O_2 and Cl_2/O_2 chemistries.* J. Vac. Sci. Technol. B, **23(1)** : p. 103, 2005.

[102] Tran Minh Duc. *Analyse de surface par ESCA - Principe et instrumentation.* Techniques de l'ingénieur - Dossier P2625, 1998.

[103] J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol, and K. Bomben. *Handbook of X-ray Photoelectrons Spectroscopy.* Ed. Perkin-Elmer Corp., 1992.

[104] G. Beamson and D. Briggs. *High Resolution XPS of organic polymers.* Ed. John Wiley & sons, 1992.

[105] P. Gröning, M. Collaud, G. Dietler, and L. Schlapbach. *Plasma modification of polymethylmethacrylate and polyethyleneterephtalate surfaces.* J. Appl. Phys., **76(2)** : p. 887, 1994.

[106] P. Gröning, O. Küttel, M. Collaud-Coen, G. Dietler, and L. Schlapbach. *Interaction of low-energy ions (<10 eV) with polymethymethacrylate during plasma treatment.* Appl. Surf. Sci., **89** : p. 83, 1995.

[107] J. Hopkins and J. Badyal. *XPS and atomic force microscopy of plasma-treated polysulfone.* Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry, **34** : p. 1385, 1996.

[108] N. Agarwal, S. Ponoth, J. Plawsky, and P. Persans. *Roughness evolution in polyimide films during plasma etching.* Appl. Phys. Lett., **78(16)** : p. 2294, 2001.

[109] S. Kim, S.-G. Woo, and J. Ahn. *Effects of SF_6 addition to O_2 plasma polyimide etching.* Jp. J. Appl. Phys., **39** : p. 7011, 2000.

[110] Q. Wei, W. Gao, D. Hou, and X. Wang. *Surface modification of polymer nanofibers bt plasma treatment.* Appl. Surf. Sci., **245** : p. 16, 2004.

[111] M. Coen, R. Lehmann, P. Groening, and L. Schlapbach. *Modification of the micro- and nanotopography of several polymers by plasma treatments.* Appl. Surf. Sci., **207** : p. 276, 2003.

[112] C. Cardinaud, M. Peignon, and G. Turban. *Surface modification of positive photoresist mask during reactive ion etching of Si and W in SF_6 plasma.* J. Electrochem. Soc., **138, No.1** : p. 284, 1991.

[113] J. Coulon and G. Turban. *An XPS study of photoresist surfaces in SF_6-O_2 r.f. plasma.* Materials Science and Engineering, **A139** : p. 385, 1991.

[114] A. Mahorowala, K.-J. Chen, R. Sooriyakumaran, A. Clancy, D. Murthy, and S. Rasgon. *Line edge roughness reduction by palsma curing photoresists.* Proc. SPIE, **5753** : p. 380, 2005.

[115] M.-C. Kim, D. Shamiryan, Y. Jung, W. Boullart, C.-J. Kang, and H.-K. Cho. *Effects of various plasma pretreatments on 193 nm photoresist and linewidth roughness after etching.* J. Vac. Sci. Technol. B, **24(6)** : p. 2645, 2006.

[116] H. Kawahira, N. Matsuzawa, E. Matsui, A. Ando, K. Salam, M. Yoshida, Y. Yamaguchi, K. Kugimiya, T. Tatsumi, H. Nakano, T. Iwai, and M. Irie. *Changes of chemical nature of photoresists induced by various plasma treatments and their impact on LWR.* Proc. SPIE, **6153** : 615319, 2006.

[117] J. Boussey. *Techniques de fabrication des microsystèmes 2 - Chapitre 5 : Technologies d'assemblage de tranches et procédés dérivés.* Lavoisier, **ISBN 2-7462-0818-0** : p. 135–183, 2004.

[118] C. Perret, C. Gourgon, F. Lazzarino, J. Tallal, S. Landis, and R. Pelzer. *Characterization of 8-in. wafers printed by nanoimprint lithography.* Microelectron. Eng., **73–74** : p. 172, 2004.

[119] T. Leveder, S. Landis, L. Davoust, and N. Chaix. *Impact of planarization sheet addition on full wafer printing uniformity.* Mater. Resear. Proc., **0961-002-06**, 2007.

[120] F. Kang and S. Zhong-Ci. *Mathematical theory of elastic structures*, volume **ISBN 0-387-51326-4**. Springer New-York, 1981.

Résumé

La nanoimpression assistée par UV (UV-NIL) est une technique de lithographie émergente permettant de fabriquer des motifs de très petites dimensions (de l'ordre du nanomètre) par simple pressage d'un moule transparent et nanostructuré dans une résine fluide. Ce pressage est suivi par un flash de rayonnements UV qui photo-polymérise la résine. En raison de son fort potentiel, l'UV-NIL est considéré comme un candidat possible pour réaliser l'étape lithographique dans la fabrication des circuits intégrés du futur. La résine peut être déposée, soit par dispense de microgouttelettes, soit en film mince par centrifugation ("spin-coating"). C'est cette dernière variante qui a été étudiée pendant cette thèse.

Pour cela, nous avons d'abord développé les procédés de fabrication de moule dans de la silice et élaboré des formulations de résine adaptées à l'UV-NIL. Nous nous sommes ensuite concentrés sur les critères d'intégration de l'UV-NIL en microélectronique, et plus particulièrement sur l'évaluation des étapes de pressage, sous différentes conditions expérimentales, et de gravure post-lithographique, avec divers plasmas. Nous avons démontré que l'UV-NIL par "spin-coating" permet d'accéder à de bonnes performances lithographiques, en terme d'uniformité d'épaisseur de résine résiduelle en fond de motifs, sous certaines conditions de géométrie de motifs (taille, densité...)

Abstract

The UV curing nanoimprint lithography (UV-NIL) is a next generation lithography technique that can produce very tiny patterns (in the nanometer scale) by a simple imprinting step performed with a patterned and transparent template in a flowable resist. This imprinting step is then followed by a UV flash that cures the resist. Due to its high potential in replicating patterns with high resolution, UV-NIL is considered nowadays as a possible candidate to perform the lithographic step in the next generation integrated circuits. In UV-NIL, the resist can either be deposited by a drop-dispense system or by spin-coating. During this Ph.D., the spin-coating approach was chosen.

At first, some template fabrication processes and a UV-NIL dedicated resist were developped. Then, the integration criteria of UV-NIL in the microelectronics industry were investigated, and more precisely the imprinting and the cured resist etching steps. Finally, it was demonstrated that the UV-NIL spin-coating approach can replicate patterns under certain conditions on the patterns geometry (size and density) to reach a low and uniform residual layer thickness.

Mots-clé

Lithographie, nanoimpression, UV-NIL, gravure plasma, monomère, épaisseur résiduelle.

Key-words

Lithography, nanoimprint, UV-NIL, plasma etching, monomers, residual layer thickness.